



JP1997301969A

1997-11-25

112

【請求項の数】

4

【出願形態】

OL

【全頁数】

29

Filing

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願平8-120528

(22)【出願日】

平成8年(1996)5月15日

Parties

Applicants

(71)【出願人】

【識別番号】

000005201

【氏名又は名称】

富士写真フイルム株式会社

【住所又は居所】

神奈川県南足柄市中沼210番地

Inventors

(72)【発明者】

【氏名】

山田 尚郎

【住所又は居所】

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】

松下 哲規

【住所又は居所】

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フ

112

[Number of Claims]

4

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

29

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 8- 120528

(22) [Application Date]

1996 (1996) May 15*

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000005201

[Name]

FUJI PHOTO FILM CO. LTD. (DB 69-053-6693)

[Address]

Kanagawa Prefecture Minami Ashigara City Nakanuma
210address

(72) [Inventor]

[Name]

Yamada **

[Address]

Shizuoka Prefecture Fujinomiya City Oonakazato 200address
Fuji Photo Film Co. Ltd. (DB 69-053-6693) *

(72) [Inventor]

[Name]

Matsushita Tetsunori

[Address]

Shizuoka Prefecture Fujinomiya City Oonakazato 200address

JP1997301969A

1997-11-25

イルム株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】

佐野 正次郎

【住所又は居所】

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内

Agents

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】

中島 淳 (外4名)

Abstract

(57)【要約】

【課題】

感熱記録材料のカプラーとして有用な新規クロマン系化合物及びそれを利用した画像部、非画像部の耐光性に優れた感熱記録材料を提供する。

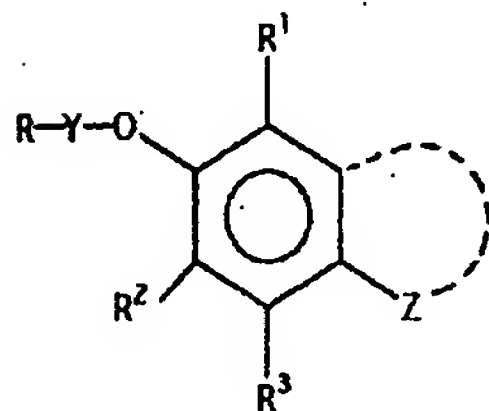
【解決手段】

下記一般式(1)で表されるクロマン系化合物。

この化合物は、ジアゾニウム塩化合物と、カプラーとを含有する感熱記録層を設けた感熱記録材料におけるカプラー成分として有用である。

一般式(1)

【化1】



式中、R は、アミノカルボニル基、アシルアミノ基、アミノカルボキシ基、アミノカルバモイル基、スルホンアミド基、アミノ基等を表し、R¹ ~ R³ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換又は未置換のアルキル基等を表し、Y は2 値の基を表し、Z はクロマン又はクマラン環を形成す

Fuji Photo Film Co. Ltd. (DB 69-053-6693) *

(72) [Inventor]

[Name]

Sano Masajiro

[Address]

Shizuoka Prefecture Fujinomiya City Oonakazato 200address
Fuji Photo Film Co. Ltd. (DB 69-053-6693) *

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

[Name]

Nakajima Atsushi (*4 persons)

(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

thermal recording material which is superior in useful novel chroman compound and light resistance of the image part , nonimage part which utilizes that as coupler of thermal recording material is offered.

[Means to Solve the Problems]

chroman compound . which is displayed with below-mentioned General Formula (1)

As for this compound , it is useful as coupler component in thermal recording material which provides heat sensitive recording layer which contains diazonium salt compound and coupler .

General Formula (1)

[Chemical Formula 1]

In Formula, R displays amino carbonyl group , acyl amino group , amino carboxyl , amino carbamoyl group , sulfonamide group , amino group etc, R¹ ~ R³ displays the alkyl group etc of hydrogen atom , halogen atom , substituted or unsubstituted in respective independence, Y displays basis of binary , Z

るのに必要な原子群を表す。

Claims

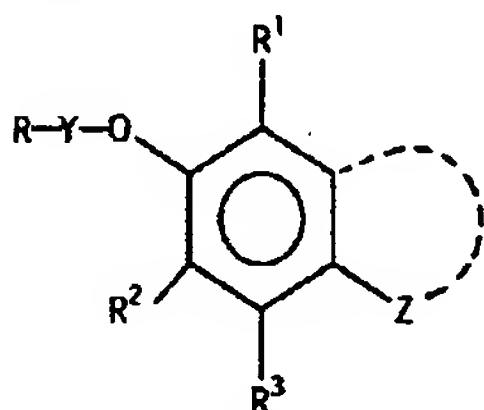
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)で表されるクロマン系化合物。

一般式(1)

【化 1】



式中、R は、アミノカルボニル基、アシルアミノ基、アミノカルボキシ基、アミノカルバモイル基、スルホンアミド基、スルホニルアミノカルボキシ基、スルホニルアミノカルバモイル基、ヒドロキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基を表し、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換又は未置換のアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基を表し、Y は 2 価の基を表し、Z はクロマン又はクマラン環を形成するのに必要な原子群を表す。

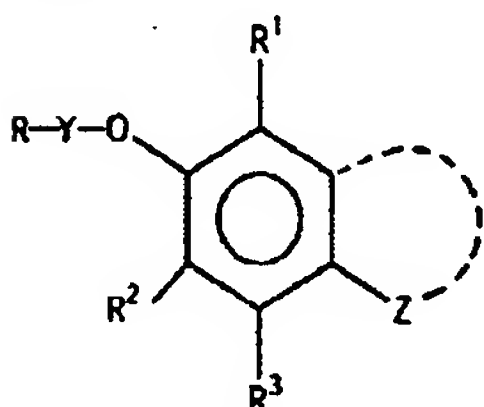
【請求項 2】

支持体上に、ジアゾ化合物と、カップラーとを含有する感熱記録層を設けた感熱記録材料において、

該感熱記録層中に下記一般式(1)で表されるクロマン系化合物の少なくとも 1 種を含むことを特徴とする感熱記録材料。

一般式(1)

【化 2】



displays atom group which is necessary in order to form chroman or coumaran ring.

[Claim(s)]

[Claim 1]

chroman compound . which is displayed with below-mentioned General Formula (1)

General Formula (1)

[Chemical Formula 1]

In Formula, R displays amino carbonyl group , acyl amino group , amino carboxyl , amino carbamoyl group , sulfonamide group , sulfonyl amino carboxyl , sulfonyl amino carbamoyl group , hydroxyl group , acyloxy group , alkoxy carbonyl group , amino group , $R^{¹} \sim R^{³}$ displays the alkyl group , alkoxy group , alkyl thio group of hydrogen atom , halogen atom , substituted or unsubstituted in respective independence, Y displays bivalent group , Z displays atom group which is necessary in order to form chroman or coumaran ring.

[Claim 2]

On support , in thermal recording material which provides heat sensitive recording layer which contains the diazo compound and coupler ,

thermal recording material . which designates that at least 1 kind of chroman compound which in said heat sensitive recording layer is displayed with below-mentioned General Formula (1) is included as feature

General Formula (1)

[Chemical Formula 2]

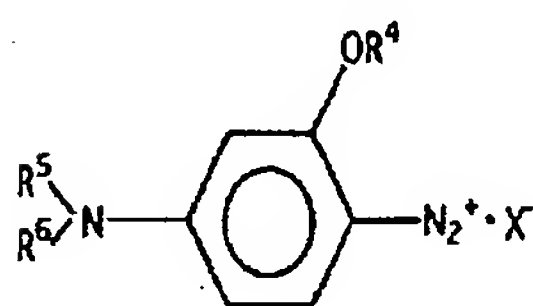
式中、R は、アミノカルボニル基、アシルアミノ基、アミノカルボキシ基、アミノカルバモイル基、スルホンアミド基、スルホニルアミノカルボキシ基、スルホニルアミノカルバモイル基、ヒドロキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基を表し、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換又は無置換のアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基を表し、Y は 2 価の基を表し、Z はクロマン又はクマラン環を形成するのに必要な原子群を表す。

【請求項 3】

前記ジアゾ化合物が下記一般式(2)又は下記一般式(3)で表される化合物であることを特徴とする請求項 2 記載の感熱記録材料。

一般式(2)

【化 3】



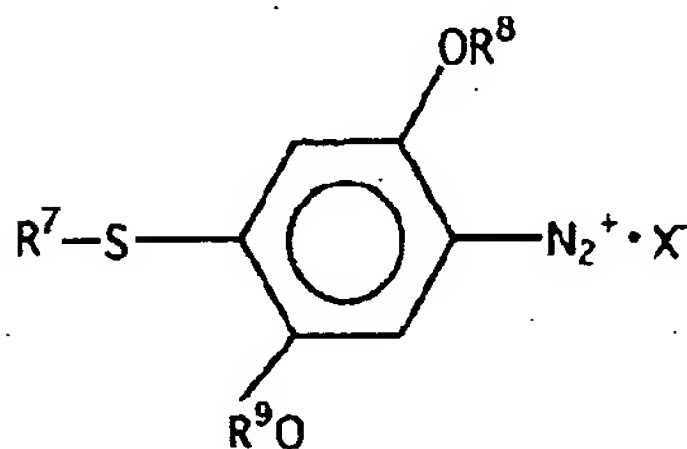
(2)

式中、 $R^4 \sim R^6$ はそれぞれ独立に置換又は無置換のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基またはアリール基を表し、 R^5 、 R^6 で環を形成してもよい。

X^- は酸アニオンを表す。

一般式(3)

【化 4】



(3)

式中、 R^7 は置換又は無置換のアルキル基またはアリール基を表し、 R^8 、 R^9 はそれぞれ独立に置換又は無置換のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基またはアリール基を表し、 X^-

In Formula, R displays amino carbonyl group, acyl amino group, amino carboxyl, amino carbamoyl group, sulfonamide group, sulfonyl amino carboxyl, sulfonyl amino carbamoyl group, hydroxyl group, acyloxy group, alkoxy carbonyl group, amino group, $R^{¹} \sim R^{³}$ displays the hydrogen atom, halogen atom, substituted or unsubstituted alkyl group, alkoxy group, alkyl thio group in respective independence, Y displays bivalent group, Z displays atom group which is necessary in order to form chroman or coumaran ring.

[Claim 3]

Aforementioned diazo compound below-mentioned General Formula (2) or thermal recording material, which is stated in Claim 2 which designates that it is a compound which is displayed with below-mentioned general formula (3) as feature

General Formula (2)

[Chemical Formula 3]

In Formula, $R^{⁴} \sim R^{⁶}$ displays substituted or unsubstituted alkyl group, alkenyl group, aralkyl group or aryl group in the respective independence, is possible to form ring with $R^{⁵}$, $R^{⁶}$.

$X^{⁻}$ displays acid anion.

general formula (3)

[Chemical Formula 4]

In Formula, $R^{⁷}$ displays substituted or unsubstituted alkyl group or aryl group, $R^{⁸}$, $R^{⁹}$ displays the substituted or unsubstituted alkyl group, alkenyl group, aralkyl group or aryl group in

は酸アニオンを表す。

【請求項 4】

前記ジアゾ化合物がマイクロカプセルに内包されていることを特徴とする請求項 2 記載の感熱記録材料。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ジアゾ化合物とカプラーの組み合わせを発色成分として用いる感熱記録材料に関し、特に、記録後の画像部耐光性、非画像部耐光性に優れたジアゾ感熱記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

ジアゾ化合物(ジアゾニウム塩化合物)はフェノール誘導体や活性メチレン基を有する化合物などのカプラーと呼ばれる化合物と反応してアゾ染料を形成する。

また光照射によって分解し、その活性を失う。

この性質を利用して、ジアゾ化合物は、ジアゾコピーに代表される光記録材料として古くから利用されている(日本写真学会編「写真工学の基礎-非銀塩写真編-」コロナ社(1982)89~117、182~201 頁参照)。

【0003】

最近では画像の定着が要求される記録材料にも応用され、代表的なものとして、ジアゾ化合物とカプラーを画像信号に従って加熱し、反応させて画像を形成させた後、光照射して画像を定着する、光定着型感熱記録材料が提案されている(佐藤弘次ら 画像電子学会誌 第 11 巻 第 4 号 (1982)290~296 頁など)。

【0004】

しかしながら、これらの記録材料は、暗所であっても活性なジアゾ化合物が徐々に熱分解して反応性を失うので、記録材料としてのシェルライフが短いという欠点があった。

この欠点を改善する目的で、ジアゾ化合物をマ

respective independence, X[⁻] displays acid anion .

[Claim 4]

Aforementioned diazo compound in microcapsule encapsulation thermal recording material . which is stated in Claim 2 which designates that it is done as feature

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention]

this invention regards thermal recording material which uses combination of diazo compound and coupler as coloring component , especially, it regards diazo thermal recording material which is superior in image part light resistance , nonimage part light resistance of postrecording .

[0002]

[Prior Art]

diazo compound (diazonium salt compound) reacting with compound which is called compound or other coupler which possesses phenol derivative and active methylene group , forms azo dye .

In addition it disassembles with illumination , loses activity .

Making use of this property , diazo compound for a long time is utilized as optical recording material which is represented in diazo copy , (Photographic Society of Japan compilation "fundamentals -nonsilver photography compilation of photograph engineering -" Corona Co. (1982) page c.f. of 89 - 117,182 - 201).

[0003]

Recently being applied by also recording material where fixation of image is required, making representative ones, following diazo compound and coupler to image signal and heating, reacting and and image after forming, the illumination doing image it becomes fixed, photofixing type thermal recording material is proposed, (Sato Koji and others Journal of the Institute of Image Electronics Engineers of Japan (ISSN 0285-9831) Vol.11 Issue 4 (1982) such as 290 - 296 page).

[0004]

But, because these recording material , active diazo compound thermal decomposition doing gradually even with dark place , lose reactivity , is short, there was a deficiency that the shell life as recording material .

With objective which improves this deficiency , encapsulation

マイクロカプセル中に内包させ、ジアゾ化合物を、水・塩基のような分解を促進させると、隔離する方法が提案された。

この方法により、記録材料のシェルフライフを飛躍的に向上させることが可能となる(宇佐美智正ら 電子写真学会誌 第 26 巻 第 2 号 (1987)115~125 頁)。

【0005】

室温より高いガラス転移温度を有するマイクロカプセルは、室温におけるカプセル壁が物質非透過性を示す一方、ガラス転移温度以上では物質透過性を示すので、熱応答性マイクロカプセルとして、感熱記録材料に使用できる。

即ち、支持体上に、ジアゾ化合物を含有した熱応答性マイクロカプセルとカプラーおよび塩基を含有する感熱記録層を塗布した記録材料により、(1)ジアゾ化合物の長期間安定保存ができる。

(2)加熱による発色画像形成、(3)光照射による画像定着化が可能となる。

【0006】

このような感熱記録材料に於いて、近年多色画像を形成する記録材料(特開平 4-135787、同 4-144784)のような高機能化が行われている。

記録材料の高機能化に伴い、記録前の生保存性、記録後の画像部、非画像部の耐光性の性能向上が望まれている。

例えば赤色画像を得るために環状 1,3-ジケトン化合物をカプラーとして用いる方法が提案されている(特開平 2-54250、同 2-54251)。

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これらの方法では上記性能が十分でないという欠点があった。

そこで、本発明者らは、上記の欠点を解決するために鋭意検討した結果、本発明にかかる新規なクロマン系化合物を見出し、この新規なクロマン系化合物を使用することにより、極めて良好な結果を得られることを見出し本発明を完成した。

従って本発明の目的は、感熱記録材料として有用な新規クロマン系化合物及びそれを利用した画像部、非画像部の耐光性に優れた感熱記録

doing diazo compound in microcapsule, when diazo compound, it promotes disassembly like water& base, method which it isolates was proposed.

Depending upon this method, shelf life of recording material it becomes possible to improve rapidly, (Usami Toshimasa and others Electrophotography (ISSN 0387-916X) Volume 26 Number 2 (1987) 115 - 125 page).

[0005]

As for microcapsule which possesses glass transition temperature which is higher than the room temperature, although capsule wall in room temperature shows substance impermeability because with glass transition temperature or greater substance permeability is shown, you can use for thermal recording material as heat responsive microcapsule.

Namely, on support, long term stable storage of (1) diazo compound is possible with the recording material which heat responsive microcapsule which contains diazo compound and heat sensitive recording layer which contains coupler and base application is done.

With (2) heating image fixing becomes possible with colored image formation, (3) illumination.

[0006]

Regarding to thermal recording material a this way, making high functionality like recording material (Japan Unexamined Patent Publication Hei 4- 135787, same 4 - 144784) which recently forms multicolor image is done.

Attendant upon making high functionality of recording material, performance improvement of light resistance of the image part, nonimage part of fresh storage property, postrecording of prerecording is desired.

method which uses cyclic 1, 3- diketone compound in order to obtain for example red color image as the coupler is proposed, (Japan Unexamined Patent Publication Hei 2- 54250, same 2 - 54251).

[Problems to be Solved by the Invention]

But, there was a deficiency that with these method above-mentioned performance is not fully.

Then, these inventors result of diligent investigation, discovered novel chroman compound which depends on this invention in order to solve above-mentioned deficiency, quite discovered fact that satisfactory result it is acquired by using this novel chroman compound, completed this invention.

Therefore as for objective of this invention, it is to offer thermal recording material which is superior in useful novel chroman compound and light resistance of image part,

材料を提供することにある。

【0007】

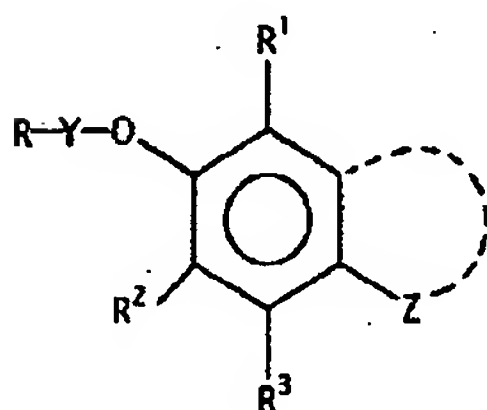
【課題を解決するための手段】

本発明の目的は、下記一般式(1)で表される新規クロマン系化合物及び支持体上に、ジアゾ化合物と、該ジアゾ化合物と熱時反応して発色するカップラーとを含有する感熱記録層を設けた感熱記録材料において、該感熱記録層中に下記一般式(1)で表される新規クロマン化合物の少なくとも1種を含むことを特徴とする感熱記録材料により達成された。

一般式(1)

【0008】

【化 5】



【0009】

式中、R は、アミノカルボニル基、アシルアミノ基、アミノカルボキシ基、アミノカルバモイル基、スルホンアミド基、スルホニルアミノカルボキシ基、スルホニルアミノカルバモイル基、ヒドロキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基を表し、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換又は未置換のアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基を表し、Y は2価の基を表し、Z はクロマン又はクマラン環を形成するのに必要な原子群を表す。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明について、さらに詳細に説明する。

本発明の新規クロマン化合物は、前記一般式(1)で表されるが、前記一般式(1)において、 $R^1 \sim R^3$ は同一でも異なってもよい。

R^1 、 R^2 としては、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~22の置換又は未置換のアルキル基、炭素数1~22の置換又は無置換アルコキシ基、炭

nonimage part whichutilizes that as thermal recording material .

[0007]

[Means to Solve the Problems]

objective of this invention in novel chroman compound and on support aredisplayed with below-mentioned General Formula (1), at time of diazo compound and said diazo compound and heat reacting, was achieved by thermal recording material whichdesignates that it includes at least 1 kind of novel chroman compound which in said heat sensitive recording layer is displayed with below-mentioned General Formula (1) in thermal recording material whichprovides heat sensitive recording layer which contains coupler which it colors, asfeature.

General Formula (1)

[0008]

[Chemical Formula 5]

[0009]

In Formula, R displays amino carbonyl group , acyl amino group , amino carboxyl , amino carbamoyl group , sulfonamide group , sulfonyl amino carboxyl , sulfonyl amino carbamoyl group , hydroxyl group , acyloxy group , alkoxy carbonyl group , amino group , $R^{¹} \sim R^{³}$ displays the alkyl group , alkoxy group , alkyl thio group of hydrogen atom , halogen atom , substituted or unsubstituted in respective independence, Y displays bivalent group , Z displays atom group which is necessary in order toform chroman or coumaran ring.

[0010]

[Embodiment of the Invention]

Concerning this invention , furthermore you explain in detail.

novel chroman compound of this invention is displayed with aforementioned General Formula (1),but in aforementioned General Formula (1), as for $R^{¹} \sim R^{³}$ identical or different .

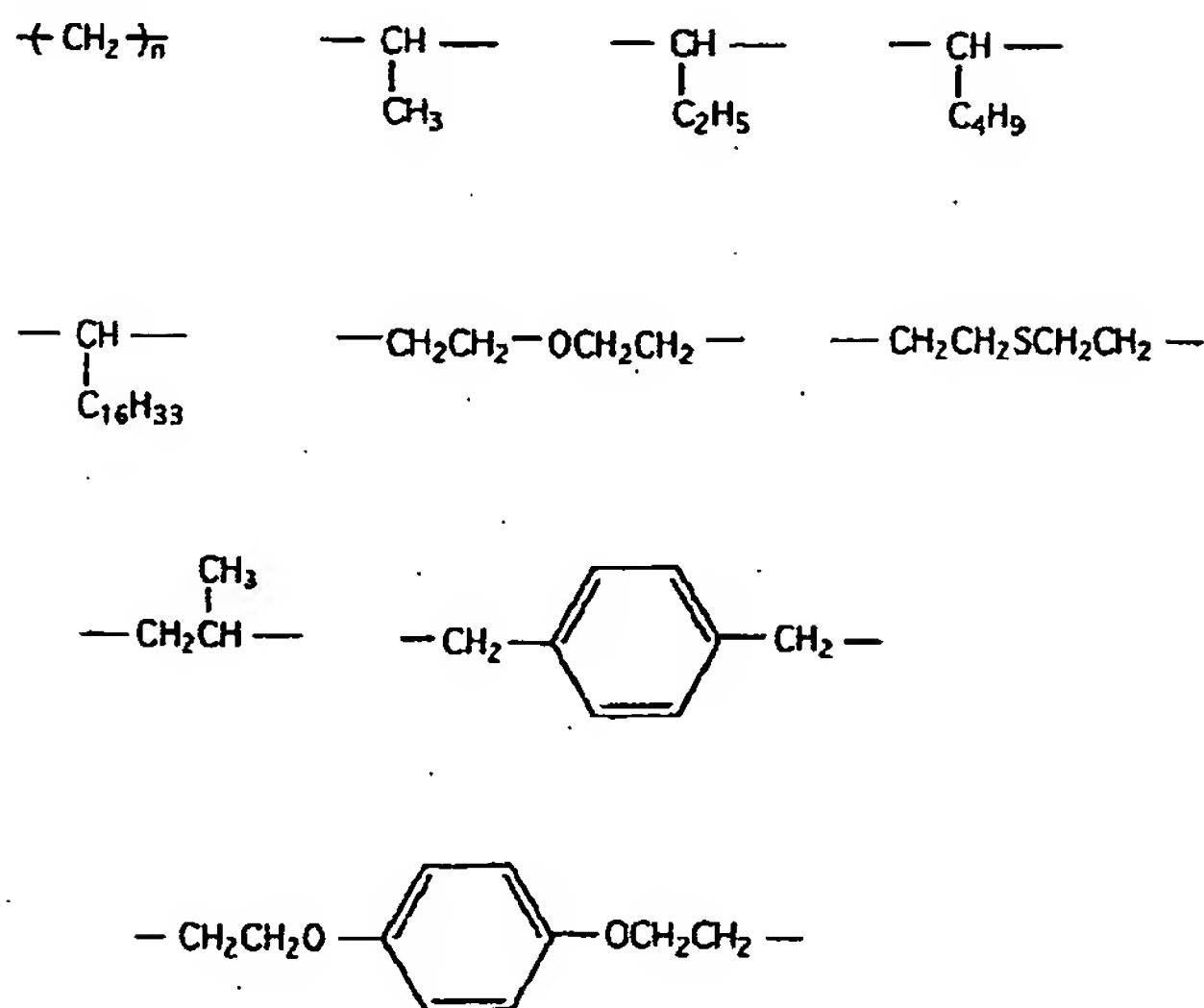
As $R^{¹}$, $R^{²}$, substituted or unsubstituted alkyl thio group of substituted or unsubstituted alkoxy group , carbon number 1~25 of alkyl group , carbon

素数 1~25 の置換又は無置換アルキルチオ基が好ましい。

また、Y は 2 価の基を表し、具体的には、下記構造で表される基が好ましい。

【0011】

【化 6】



(n: 1~9 の整数)

【0012】

前記一般式(1)で表されるクロマン系化合物のうち、本発明において有用な化合物としては、下記一般式(4)、一般式(5)及び一般式(6)で表される化合物を包含する。

一般式(4)

【0013】

【化 7】

【0011】

[Chemical Formula 6]

[0012]

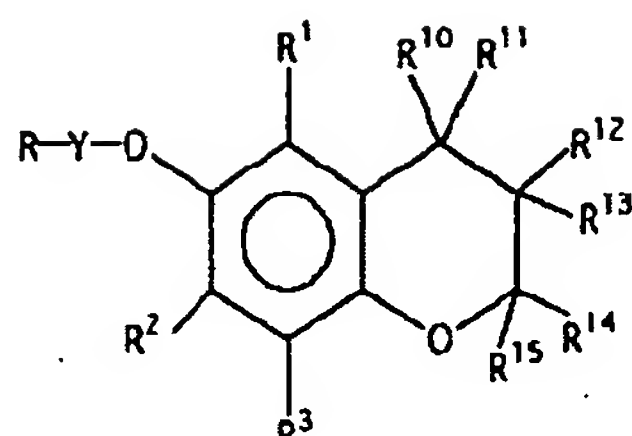
Among chroman compound which are displayed with aforementioned General Formula (1), regarding to this invention, below-mentioned general formula (4), the general formula (5) and it includes compound which is displayed with general formula (6) as useful compound .

general formula (4)

[0013]

[Chemical Formula 7]

一般式 (4)



【0014】

式中、R 及び $R^1 \sim R^3$ は前記したのと同義である。

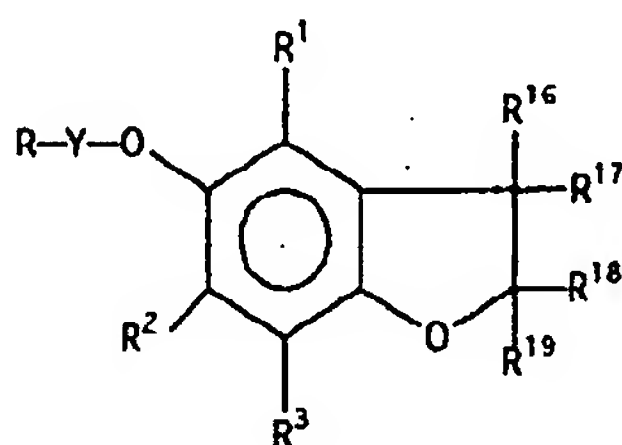
$R^{10} \sim R^{15}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1~20 のアルキル基、炭素数 1~20 のアルキルオキシ基、炭素数 1~20 のアルキルチオ基、炭素数 1~20 のアルケニル基、炭素数 1~20 のアラルキル基及び炭素数 1~20 のアリール基を表し、Y は前記した基を表す。

一般式(5)

【0015】

【化 8】

一般式 (5)



【0016】

式中、R 及び $R^1 \sim R^3$ は前記したのと同義である。

$R^{16} \sim R^{19}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1~20 のアルキル基、炭素数 1~20 のアルキルオキシ基、炭素数 1~20 のアルキルチオ基、炭素数 1~20 のアルケニル基、炭素数 1~20 のアラルキル基及び炭素数 1~20 のアリール基を表し、Y は前記したのと同義である。

一般式(6)

【0014】

In Formula, R and $R^{1 \sim 3}$ that before you inscribed, aresynonymous.

$R^{10 \sim 15}$ in respective independence, displays aralkyl group of the alkenyl group, carbon number 1~20 of alkyl thio group, carbon number 1~20 of alkyloxy group, carbon number 1~20 of alkyl group, carbon number 1~20 of hydrogen atom, halogen atom, carbon number 1~20 and the aryl group of carbon number 1~20, Y before displays basis which wasinscribed.

general formula (5)

【0015】

[Chemical Formula 8]

【0016】

In Formula, R and $R^{1 \sim 3}$ that before you inscribed, aresynonymous.

$R^{16 \sim 19}$ in respective independence, displays aralkyl group of the alkenyl group, carbon number 1~20 of alkyl thio group, carbon number 1~20 of alkyloxy group, carbon number 1~20 of alkyl group, carbon number 1~20 of hydrogen atom, halogen atom, carbon number 1~20 and the aryl group of carbon number 1~20, Y that before you inscribed, issynonymous.

general formula (6)

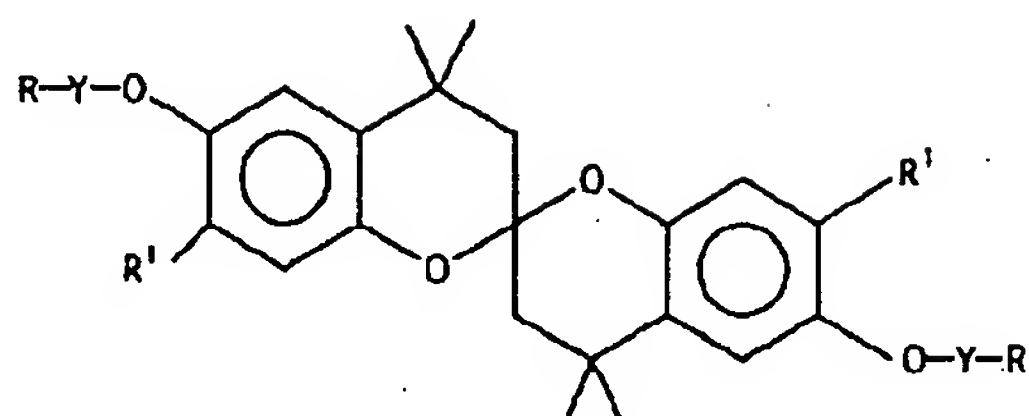
【0017】

【化 9】

一般式 (6)

[0017]

[Chemical Formula 9]



【0018】

式中、R、R¹ ~ R³ 及び Y は前記したのと同義である。

さらに、一般式(1)で表される化合物は、下記一般式(7)及び一般式(8)に示される如きビス体の化合物をも包含する。

[0018]

In Formula, R, R¹ ~ R³ and Y that before you inscribed, are synonymous.

Furthermore, compound which is displayed with General Formula (1) the below-mentioned general formula (7) and, includes also compound of kind of bis compound which is shown in General Formula (8).

【0019】

一般式(7)

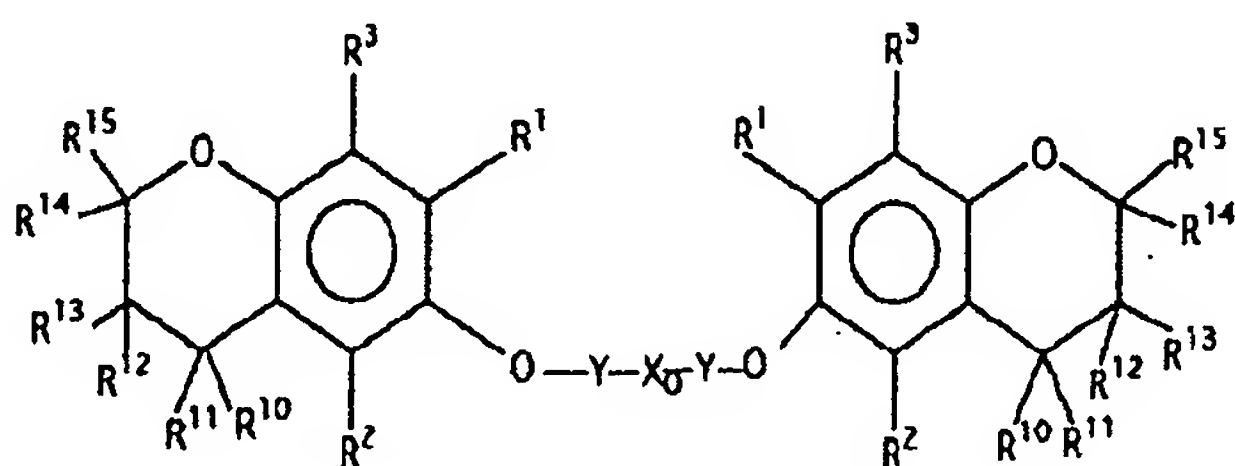
【化 10】

一般式 (7)

[0019]

general formula (7)

[Chemical Formula 10]



【0020】

一般式(8)

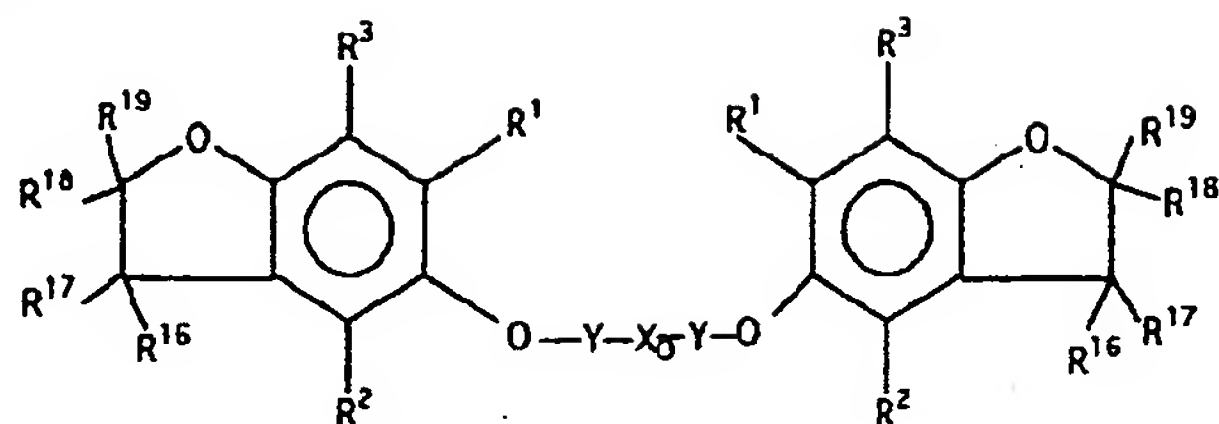
【化 11】

[0020]

General Formula (8)

[Chemical Formula 11]

一般式 (8)



【0021】

式中、R 及び R¹ ~ R³ は前記したのと同義である。

R¹⁰ ~ R¹⁹ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1~20 のアルキル基、炭素数 1~20 のアルキルオキシ基、炭素数 1~20 のアルキルチオ基、炭素数 1~20 のアルケニル基、炭素数 1~20 のアラルキル基及び炭素数 1~20 のアリール基を表し、X₀ はアミド基、ウレタン基、ウレア基、スルホンアミド基、スルホニルウレタン基、スルホニルウレア基を含有する 2 価の基を表し、Y は前記したのと同義である。

さらに、好ましくは本発明のクロマン系化合物は以下に示される構造を有するものを包含する。

【0022】

【化 12】

[0021]

In Formula, R and R¹ ~ R³ that before you inscribed, are synonymous.

R¹⁰ ~ R¹⁹ in respective independence, displays alkyl group of the alkenyl group, carbon number 1~20 of alkyl thio group, carbon number 1~20 of alkyloxy group, carbon number 1~20 of alkyl group, carbon number 1~20 of hydrogen atom, halogen atom, carbon number 1~20 and the aryl group of carbon number 1~20, X₀ displays bivalent group which contains the amide group, urethane group, urea group, sulfonamide group, sulfonyl urethane group, sulfonyl urea group, Y that before you inscribed, is synonymous.

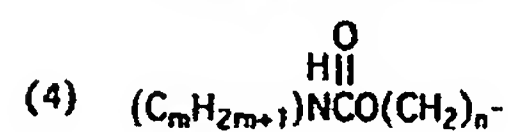
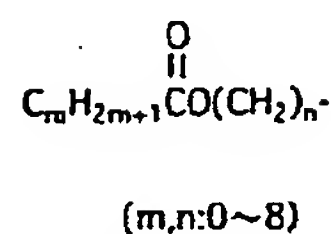
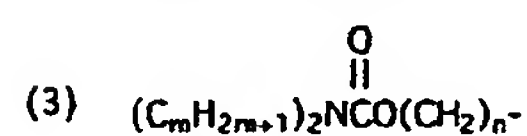
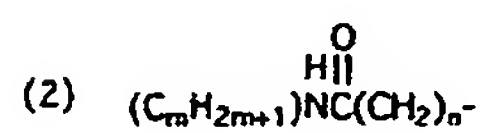
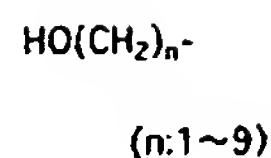
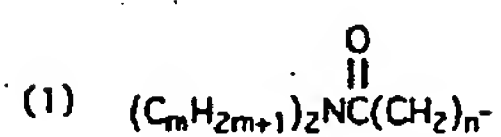
Furthermore, chroman compound of preferably this invention includes those which possess structure which is shown below.

[0022]

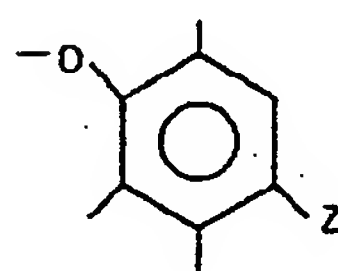
[Chemical Formula 12]

R-Y:-

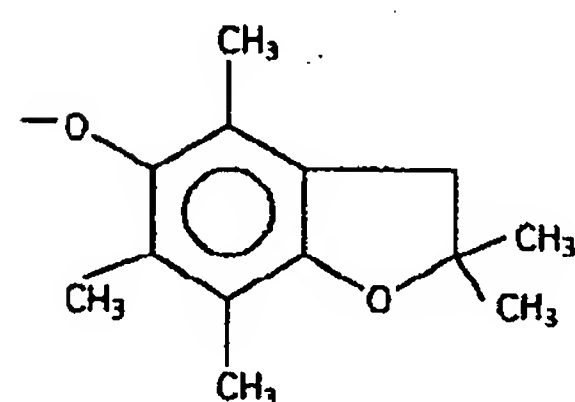
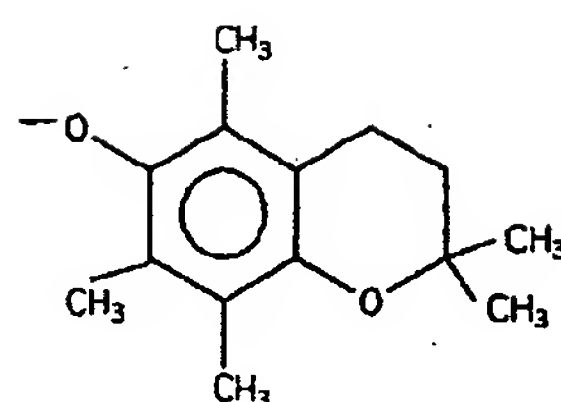
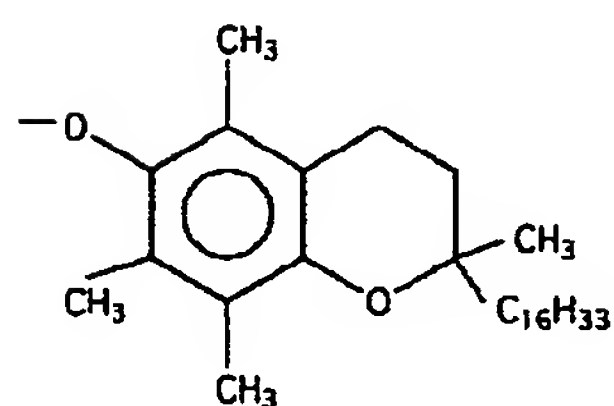
R-Y:-



(m,n:0~8)



:



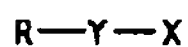
【0023】

本発明の一般式(1)で表されるクロマン系化合物は、例えば、下記一般式(II)で表されるハロゲン化合物と、下記一般式(III)で表されるクロマンノール誘導体とを塩基の存在下、反応させることにより、容易に得られる。

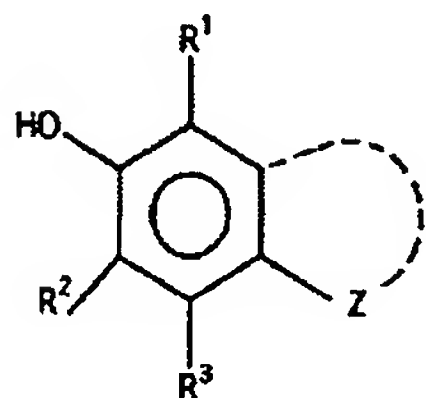
[0023]

chroman compound which is displayed with General Formula (1) of this invention is acquired halogen compound which is displayed with for example below-mentioned General Formula (II) and chromanol derivative which is displayed with below-mentioned general formula (III) easily under existing of base, by reacting.

【化 13】



(II)



(III)

【0024】

式中、X は塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を表し、R、R¹~R³、Y 及び Z は前記したのと同義である。

反応時に使用する塩基としては、ナトリウムメキシド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、水素化ナトリウム等が挙げられる。

前記一般式(III)で表されるクロマンール誘導体の合成例は、米国特許第 3,432,300 号、同第 3,573,050 号、同 3,574,627 号、特公昭 49-20977 号、特開平 7-224054 号等に詳しい。

次に、本発明に係るクロマン誘導体の合成方法を、具体例を挙げて説明する。

【0025】

(合成例) α-トコフェロール 51g、N,N-n-ジブチル-6-ブromo-ヘキサノイックアミド 40g、N,N-ジメチル-アセトアミド 300ml を 3 ツロフラスコに量り取り、窒素雰囲気下で 50 deg C に昇温後、ナトリウムメキシド(28 重量%、メタノール溶液)25g を滴下した。

80 deg C で 1 時間攪拌し、室温まで冷却後、氷水 350ml にあけ、2N-HCl 溶液 50ml を加えた。

酢酸エチル 350ml で抽出し、炭酸水素ナトリウム溶液 50ml、飽和食塩水 100ml で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥した。

硫酸マグネシウムをろ過により除去した後、活性炭 7g を加え、50 deg C で 1 時間攪拌した。

活性炭をセライトろ過により除去した後、酢酸エチルを留去(20mmHg/60 deg C、1 時間)後、目的のクロマン誘導体を 74g(94%、oil)、得た。

[Chemical Formula 13]

[0024]

In Formula, X displays chlorine atom, bromine atom, iodine atom, R, R¹~R³, Y and Z that before you inscribed, are synonymous.

When reacting you can list sodium methoxide, sodium hydroxide, potassium hydroxide, potassium carbonate, sodium hydride etc as base which is used.

synthesis example of chromanol derivative which is displayed with aforementioned general formula (III), is detailed in U.S. Patent 3, 432, 300 number, same No. 3, 573, 050 number, same 3,574,627, Japan Examined Patent Publication Sho 49-20977 number and Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-224054 number etc.

Next, synthetic method of chroman derivative which relates to this invention, listing the embodiment, you explain.

[0025]

(synthesis example); α-tocopherol 51g, N, N-n-dibutyl-6-bromo-[hekisanoikkuaamido] you measured 40 g, N, N-dimethyl-acetamide 300ml in 3-neck flask and took, under nitrogen atmosphere after temperature rise, sodium methoxide (28 weight %, methanol solution) dripped 25 g in 50 deg C.

1 hour it agitated with 80 deg C, after cooling, opened to ice water 350ml to room temperature, added 2 N-HCl solution 50ml.

It extracted with ethylacetate 350ml, with sodium hydrogen carbonate solution 50ml, saturated saline 100ml after washing, dried with magnesium sulfate.

1 hour it agitated with 50 deg C after removing magnesium sulfate with filtration, including activated carbon 7g.

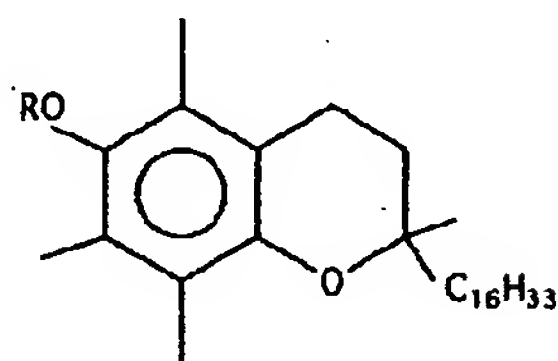
After removing activated carbon with celite filtration, ethylacetate after removal(20 mmHg/60 deg C, 1 hour), chroman derivative of objective was acquired 74 g (94%, oil).

反応に使用するハロゲン化合物、クロマノール誘導体、塩基などを代えることにより、上記のプロセスで、本発明に係る種々のクロマン系化合物を得られることは当業者には自明であろう。

以下に、本発明のクロマン系化合物の具体例を示すが、本発明はこれによって限定されるものではない。

【0026】

【化 14】



With above-mentioned process, various chroman compound which relates to the this invention it probably is self-explanatory in person skilled in the art by replacing the halogen compound, chromanol derivative, base etc which is used for reaction, to be acquired.

Below, embodiment of chroman compound of this invention is shown, but the this invention is not something which is limited with this.

【0026】

[Chemical Formula 14]

TA	R	TA	R
B-1	$[(n)C_4H_9]_2NC(=O)CH_2-$	B-8	$(n)C_4H_9N=C(=O)O-(CH_2)_2-$
B-2	$[(n)C_4H_9]_2N-C(=O)(CH_2)_3-$	B-9	$(n)C_4H_9N=C(=O)(CH_2)_3-$
B-3	$[(n)C_4H_9]_2N-C(=O)(CH_2)_5-$	B-10	$(n)C_4H_9N=C(=O)O-(CH_2)_9-$
B-4	$CH_3-C(=O)N(CH_3)-C(=O)(CH_2)_5-$	B-11	$SO_2N(CH_3)-C(=O)(CH_2)-$
B-5	$HO(CH_2)_2-$	B-12	$(n)C_4H_9N=C(=O)(CH_2)_5-$
B-6	$HO(CH_2)_3-$	B-13	$H_2NC(=O)CH_2-$
B-7	$HO(CH_2)_9-$	B-14	$(n)C_4H_9CO(CH_2)_2$

【0027】

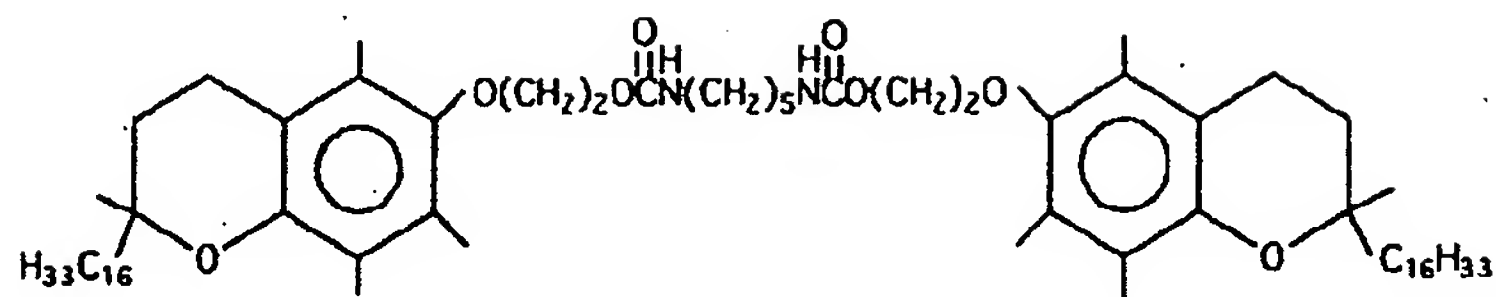
【化 15】

【0027】

[Chemical Formula 15]

JP1997301969A

1997-11-25



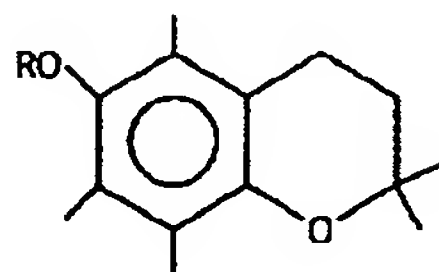
B-16

[0028]

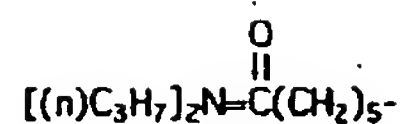
[化 16]

[0028]

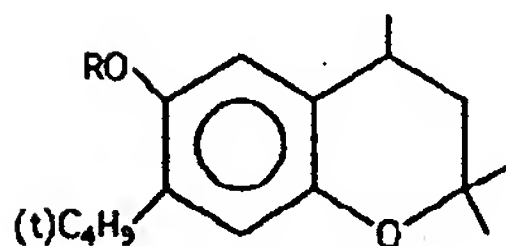
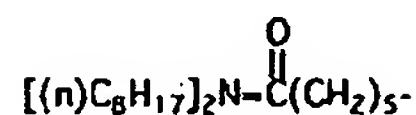
[Chemical Formula 16]



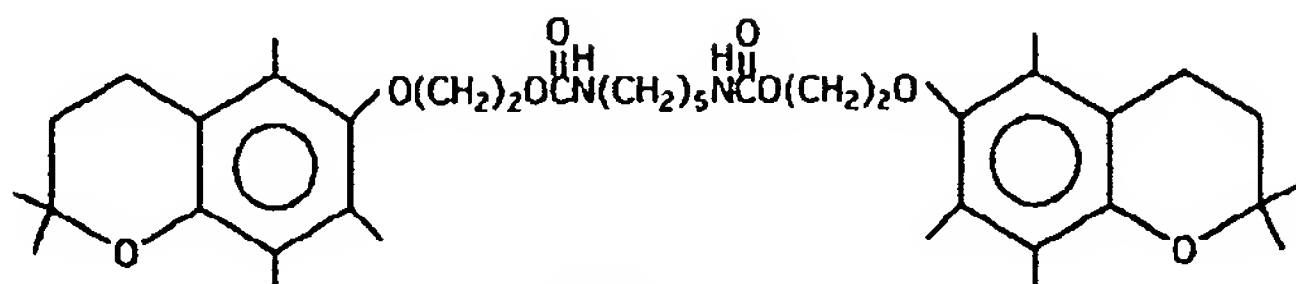
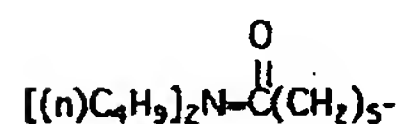
(B-17)



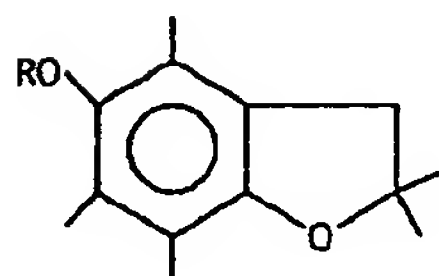
(B-18)



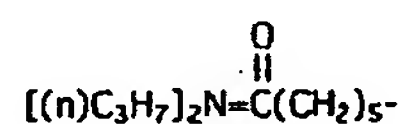
(B-19)



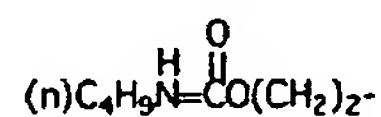
(B-20)



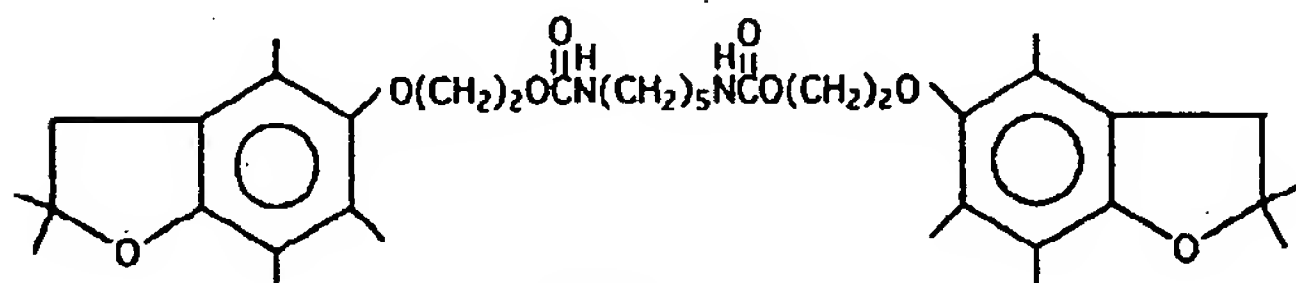
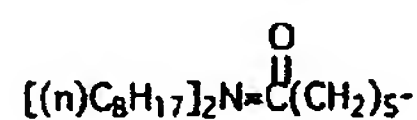
(B-21)



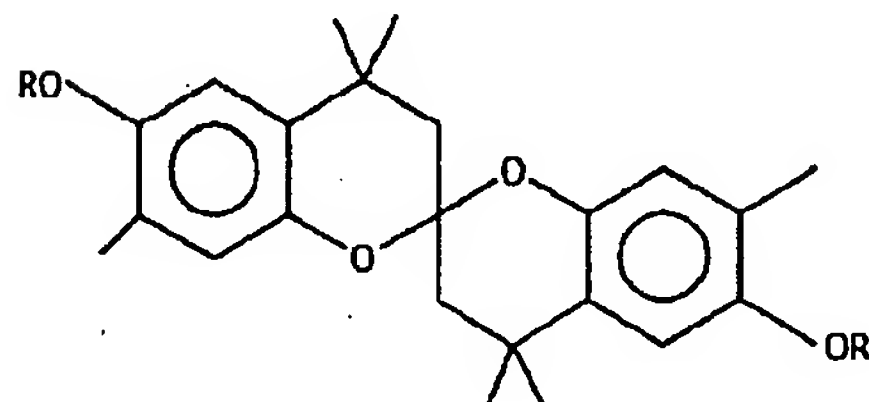
(B-22)



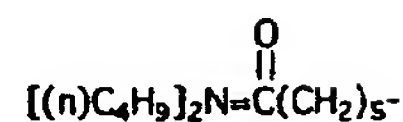
(B-23)



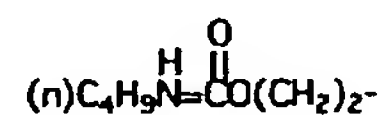
(B-24)



(B-25)



(B-26)



【0029】

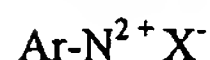
本発明の感熱記録材料は、支持体上に、ジアゾ化合物と、カプラーとを含有する感熱記録層を設けた感熱記録材料において、該感熱記録層中に前記の一般式(1)で表される新規なクロマン

[0029]

thermal recording material of this invention on support, is something which designates that at least 1 kind of novel chroman compound which in said heat sensitive recording layer is displayed with a forementioned General Formula (1) in

系化合物の少なくとも1種を含むことを特徴とするものである。

ここで使用されるクロマン系化合物は前記した通りであるが、このクロマン系化合物とともに、本発明の感熱記録材料において用いられるジアゾ化合物は、下記一般式



[式中 Ar は芳香族部分を示し、X⁻ は酸アニオンを示す]で表される化合物であり、カップラーとカップリング反応を起こして発色することができるし、また光によって分解することができる化合物である。

これらは Ar 部分の置換基の位置や種類によって様々な最大吸収波長を持つ。

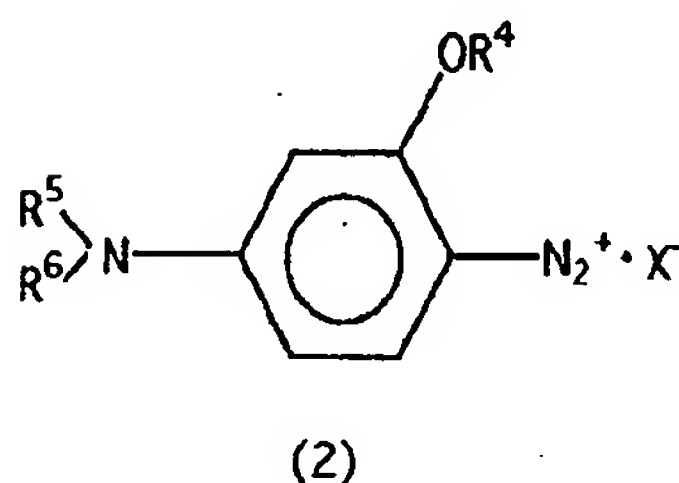
塩を形成するジアゾニウムとしては(A)ジアゾニオ基の p 位がアリールチオ基、アルキルチオ基のもの及び(B)ジアゾニオ基の p 位に置換アミノ基のものが好ましい。

(A)の例としては、4-(p-トリルチオ)-2,5-ジブトキシベンゼンジアゾニウム、4-(4-クロロフェニルチオ)-2,5-ジブトキシベンゼンジアゾニウム、4-(2-エチルヘキシルチオ)-2,5-ジブトキシベンゼンジアゾニウムが好ましい。

(B)の例としては、下記一般式(2)で表されるものが好ましい。

一般式(2)

【化 17】



式中、R⁴ ~ R⁶ はそれぞれ独立に置換又は無置換のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基またはアリール基を表わし、X⁻ は酸アニオンを表す。

R⁵ と R⁶ は窒素原子とともに環を形成してもよい。

【0030】

一般式(2)において、R⁴、R⁵、R⁶ で表される基としては炭素数 1~18 のアルキル基、炭素数

thermal recording material which provides heat sensitive recording layer which contains diazo compound and coupler, is included as feature.

chroman compound which is used here is as before inscribed,, but as for diazo compound which is used with this chroman compound, in thermal recording material of the this invention, below-mentioned General Formula



It is a compound where with compound which is displayed with {Ar in Formula shows aromatic portion, X⁻ shows acid anion}, the coupler and coupling reaction happen and can color and, in addition can disassemble with light.

These have various maximum absorption wavelength with substitution position and types of Ar portion.

p position of (A) diazonio group those of substituted amino group is desirable in those of aryl thio group, alkyl thio group and p position of (B) diazonio group as diazonium which forms the salt.

As example of (A), 4-(p-tolyl thio)-2 and 5-dibutoxy benzene diazonium, 4-(4-chlorophenyl thio)-2 and 5-dibutoxy benzene diazonium, 4-(2-ethylhexyl thio)-2 and 5-dibutoxy benzene diazonium are desirable.

As example of (B), those which are displayed with the below-mentioned General Formula (2) are desirable.

General Formula (2)

[Chemical Formula 17]

In Formula, R⁴ ~ R⁶ displays substituted or unsubstituted alkyl group, alkenyl group, aralkyl group or aryl group in the respective independence, X⁻ displays acid anion.

R⁵ and R⁶ with nitrogen atom may form ring.

[0030]

aryl group of aralkyl group, carbon number 6~20 of alkyl group, carbon number 7~21 of carbon number 1~18 to be

7~21 のアラルキル基、炭素数 6~20 のアリール基が好ましく、これらは更に置換基を有していてもよい。

【0031】

一般式(2)において、 R^4 、 R^5 、 R^6 が置換基を有する場合の置換基としてはアルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アシルアミノ基、ハロゲン原子、シアノ基、アミノカルボキシ基、アミノカルバモイル基、スルホニルアミノカルボキシ基、スルホニルアミノカルバモイル基、ヒドロキシ基などが挙げられる。

【0032】

一般式(2)において、 R^4 、 R^5 、 R^6 の合計の炭素数の総和は油溶性の点から 12 以上が好ましく、特には 14 以上が好ましい。

【0033】

一般式(2)において、X で表される酸アニオンの酸の具体例としては、例えば、下記の例が挙げられる。

【0034】

炭素数 1 から 9 までのポリフルオロアルキルカルボン酸、炭素数 1 から 9 までのポリフルオロアルキルスルホン酸、四フッ化ホウ素、テトラフェニルホウ素、ヘキサフルオロリン酸、芳香族カルボン酸、芳香族スルホン酸、更に、塩化亜鉛、塩化カドミウム、塩化スズなどを用いて錯化合物を形成させジアゾニウム塩の安定化を行うことも出来る。

【0035】

一般式(2)のうち特に好ましいものとして一般式(9)に示す化合物が挙げられる。

一般式(9)

【0036】

【化 18】

desirable in General Formula (2), as group which is displayed with $R^{⁴}$, $R^{⁵}$, $R^{⁶}$, as for these furthermore optionally substituted.

【0031】

You can list alkyl group, aryl group, alkyloxy group, aryloxy group, alkyl thio group, aryl thio group, acyl group, alkoxy carbonyl group, acyloxy group, carbamoyl group, sulfamoyl group, acyl amino group, halogen atom, cyano group, amino carboxyl, amino carbamoyl group, sulfonyl amino carboxyl, sulfonyl amino carbamoyl group, hydroxyl group etc in General Formula (2), as substituent when the $R^{⁴}$, $R^{⁵}$, $R^{⁶}$ has substituent.

【0032】

In General Formula (2), sum of carbon number of total of $R^{⁴}$, $R^{⁵}$, $R^{⁶}$ 12 or more is desirable from point of oil-soluble, especially 14 or more is desirable.

【0033】

You can list for example below-mentioned example in General Formula (2), as the embodiment of acid of acid anion which is displayed with X.

【0034】

Forming complex from carbon number 1 polyfluoroalkyl sulfonic acid, boron tetrafluoride, tetra phenyl boron, hexafluorophosphoric acid, aromatic carboxylic acid, aromatic sulfonic acid, up to 9 furthermore, making use of zinc chloride, cadmium chloride, tin chloride etc from polyfluoroalkyl carboxylic acid, carbon number 1 up to 9, it is possible also to be stabilized diazonium salt.

【0035】

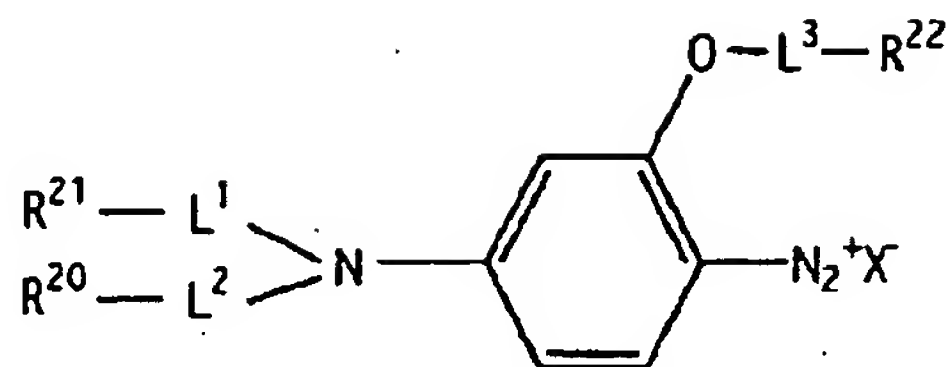
You can list compound which is shown in general formula (9) among General Formula (2) especially as desirable ones.

general formula (9)

【0036】

[Chemical Formula 18]

一般式 (9)



【0037】

式中、 $\text{R}^{20} \sim \text{R}^{22}$ はアルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、アミノカルボキシ基、アミノカルバモイル基、スルホニルアミノカルバモイル基、ヒドロキシ基を表わす。

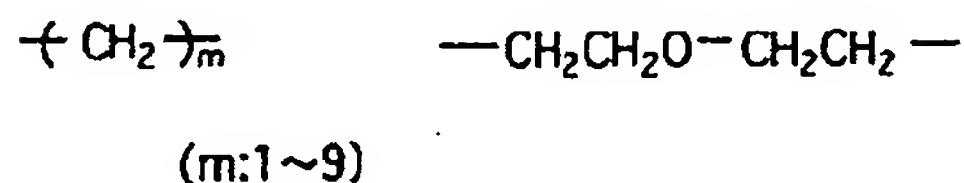
特に好ましい置換基としては、一般式(1)の R に含まれる置換基が挙げられ、それらが $\text{R}^{20} \sim \text{R}^{22}$ のいずれかに少なくとも一つ含まれるものが好ましい。

$\text{L}^1 \sim \text{L}^3$ はそれぞれ独立に 2 価の連結基を表し、具体的には、下記に示すものが挙げられる。

X は前記したのと同義である。

【0038】

【化 19】



【0037】

In Formula, $\text{R}^{20} \sim \text{R}^{22}$ displays alkyl group, aryl group, alkyloxy group, aryloxy group, alkyl thio group, aryl thio group, acyl group, alkoxy carbonyl group, acyloxy group, carbamoyl group, amino carboxyl, amino carbamoyl group, sulfonyl amino carbamoyl group, hydroxyl group.

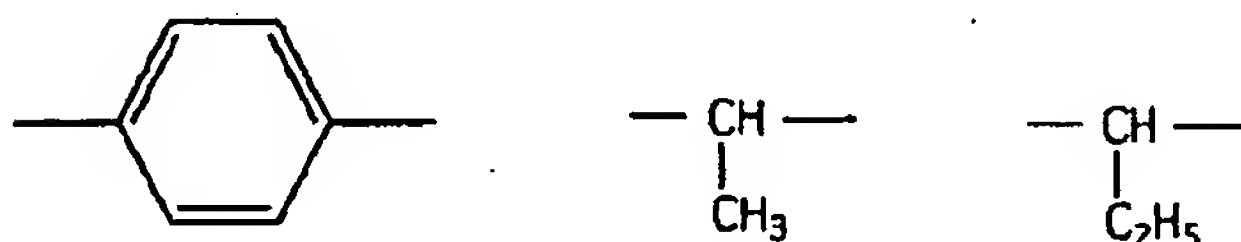
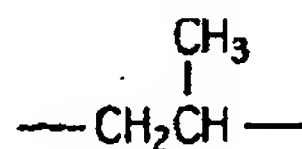
Especially, you can list substituent which is included in R of General Formula (1) as desirable substituent, those at least one are included those which are desirable in any of $\text{R}^{20} \sim \text{R}^{22}$.

$\text{L}^1 \sim \text{L}^3$ displays connecting group of divalent in respective independence, can list those which concretely, are shown on description below.

X that before you inscribed, is synonymous.

【0038】

【Chemical Formula 19】



【0039】

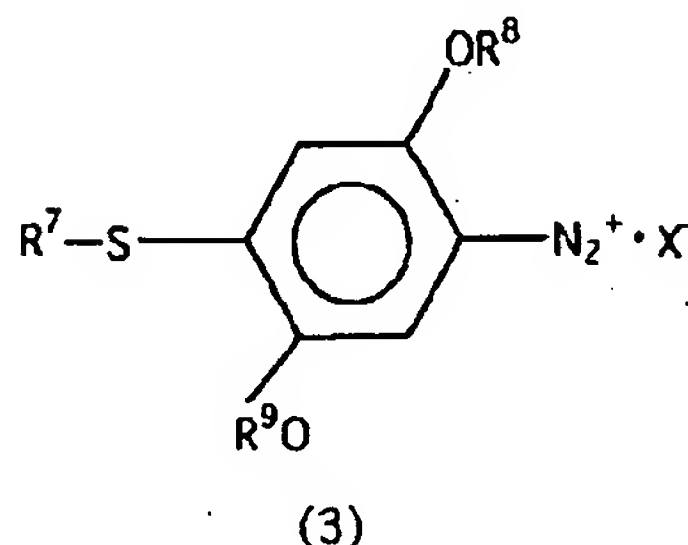
【0039】

一般式(3)は好ましいものとしては、下記に示すものが挙げられる。

一般式(3)

【0040】

【化 20】



【0041】

式中、 R^8 、 R^9 はそれぞれ独立に、置換又は無置換のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基を表す。

但し、 R^8 、 R^9 の総炭素数は 6 以上が好ましく、より好ましくは 8 以上である。

R^7 は置換又は無置換のアルキル基、アリール基を表す。

R^7 、 R^8 、 R^9 の置換基としては、アルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、アミノカルボキシ基、アミノカルバモイル基、スルホニルアミノカルバモイル基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子等が挙げられる。

特に好ましい置換基としては、一般式(1)の R に含まれる置換基が挙げられ、それらが $R^7 \sim R^9$ のいずれかに少なくとも一つ含まれるものが好ましい。

【0042】

本発明で使用するジアゾ化合物は、その融点が 30 deg C~200 deg C のものが好ましいが、取り扱いの点から 50 deg C~150 deg C のものが特に好ましい。

【0043】

また、本発明においては、感熱記録材料の使用前の生保存性を良好なものとするために、後に詳述する如く、ジアゾ化合物をマイクロカプセル中に内包させることが好ましいが、その際、適当

As for general formula (3) you can list those which are shown on description below as desirable ones.

general formula (3)

[0040]

[Chemical Formula 20]

[0041]

In Formula, $R^{⁸}$, $R^{⁹}$ in respective independence, displays the substituted or unsubstituted alkyl group, alkenyl group, aralkyl group, aryl group.

However, total number of carbon atoms of $R^{⁸}$, $R^{⁹}$ 6 or more to be desirable, it is a more preferably 8 or more.

$R^{⁷}$ displays substituted or unsubstituted alkyl group, aryl group.

As substituent of $R^{⁷}$, $R^{⁸}$, $R^{⁹}$, you can list alkyl group, aryl group, alkyloxy group, aryloxy group, alkyl thio group, aryl thio group, acyl group, alkoxy carbonyl group, acyloxy group, carbamoyl group, amino carboxyl, amino carbamoyl group, sulfonyl amino carbamoyl group, hydroxyl group, halogen atom etc.

Especially, you can list substituent which is included in R of General Formula (1) as desirable substituent, those at least one are included those which are desirable in any of $R^{⁷}$ ~ $R^{⁹}$.

[0042]

As for diazo compound which is used with this invention, melting point those of 30 deg C~200 deg C is desirable, but those of 50 deg C~150 deg C especially are desirable from point of handling.

[0043]

In addition, regarding to this invention, as though in order to designate fresh storage property before using thermal recording material as satisfactory ones, you detail afterwards, diazo compound encapsulation it is desirable in microcapsule

な溶剤に溶解させて用いるため、これらの溶剤に対する適当な溶解度と、低い水溶性とを有していることが好ましい。

具体的には、使用する有機溶剤に対して 5%以上の溶解度を有すると共に、水に対する溶解度は 1%以下であることが好ましい。

【0044】

本発明においては、感熱記録層中にジアソ化合物を $0.02 \sim 3 \text{ g/m}^2$ の範囲で含有させることが好ましく、発色濃度の点から、特に $0.1 \sim 2 \text{ g/m}^2$ の範囲で含有させることが好ましい。

以下に、前記した本発明の感熱記録材料に用い得るジアソ化合物の具体例を示すが、本発明はこれによって限定されるものではない。

【0045】

【化 21】

to do, but at that occasion, melting in suitable solvent, in order to use, suitable solubility for these solvent and, it is desirable to have possessed low water solubility.

Concretely, as it possesses solubility of 5% or more vis-a-vis organic solvent which is used, as for solubility for water it is desirable to be 1% or less.

[0044]

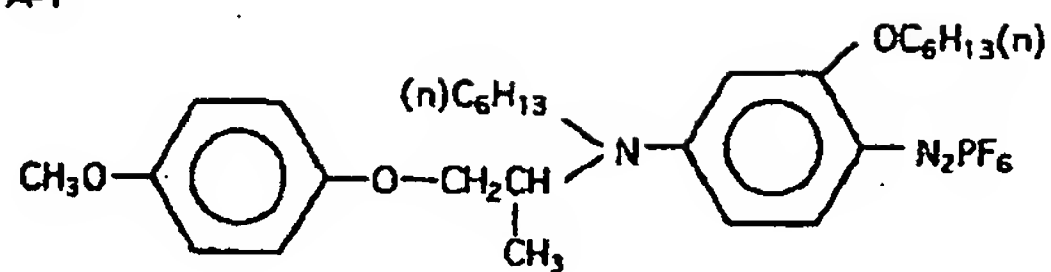
Regarding to this invention, it is desirable in heat sensitive recording layer to contain the diazo compound in range of $0.02 - 3 \text{ g/m}^2$, from point of coloration density, it is desirable to contain in range of especially $0.1 - 2 \text{ g/m}^2$.

embodiment of diazo compound which it can use for thermal recording material of this invention which below, before was inscribed is shown, but this invention is not something which is limited with this.

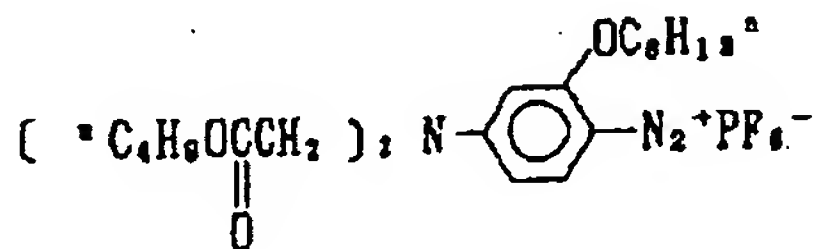
[0045]

[Chemical Formula 21]

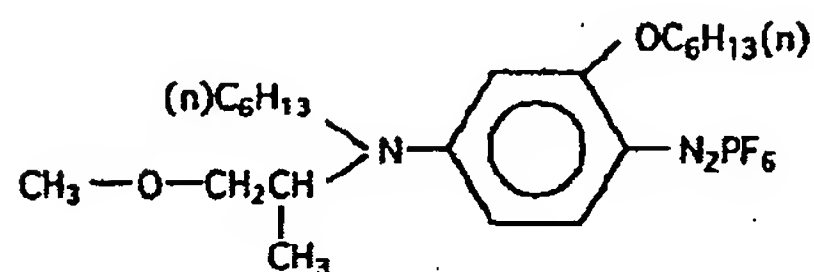
A-1



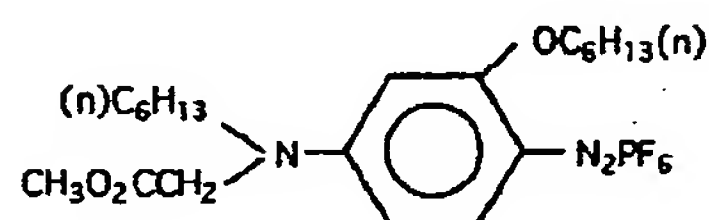
A-2



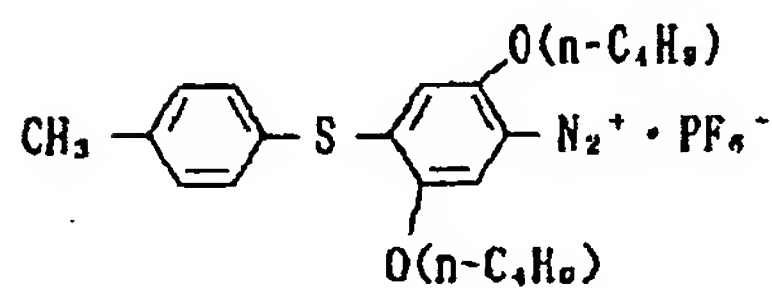
A-3



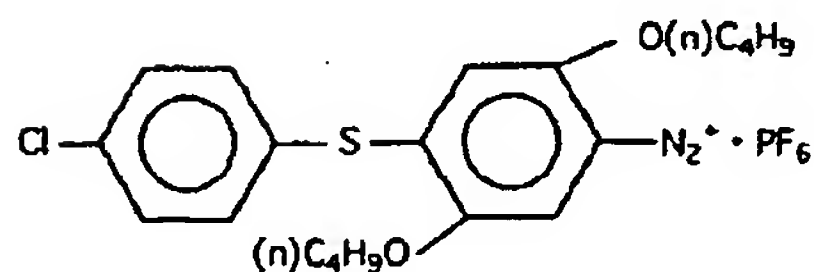
A-4



A-5



A-6



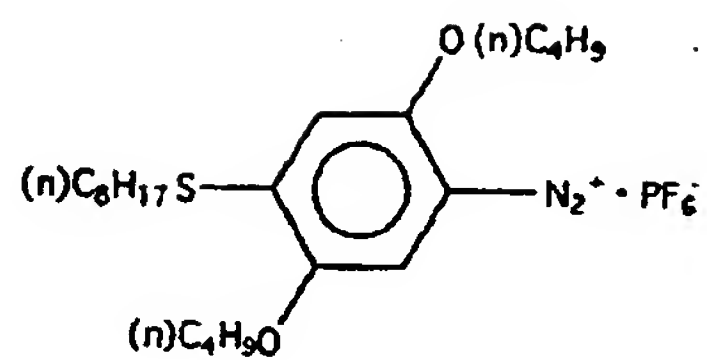
[0046]

【化 22】

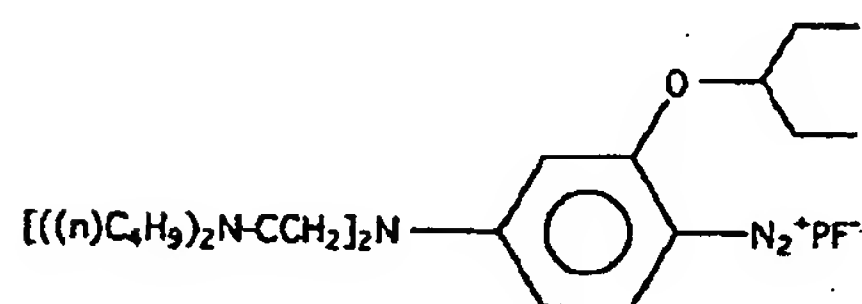
[0046]

[Chemical Formula 22]

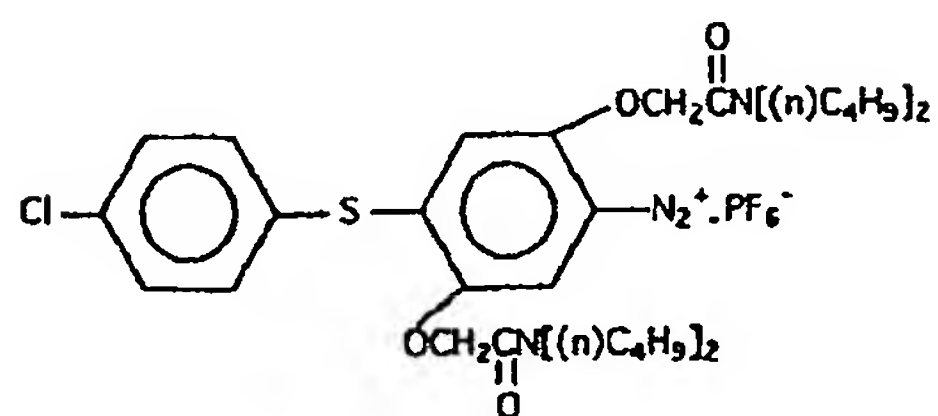
A-7



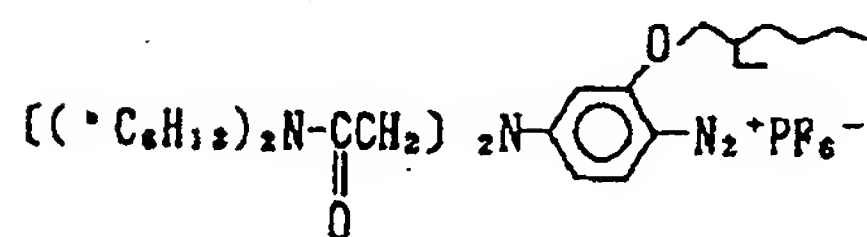
A-8



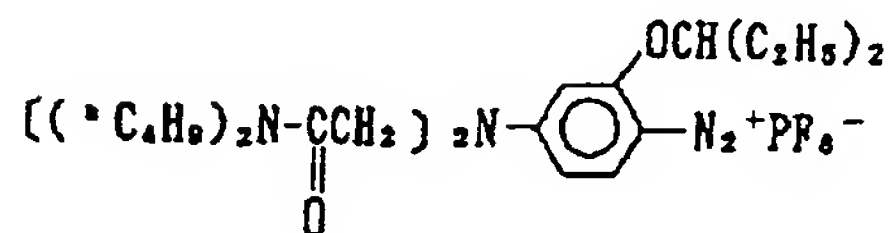
A-9



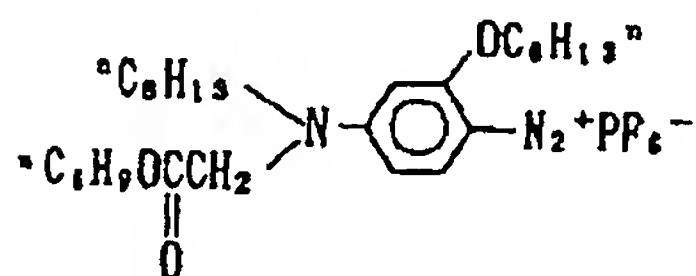
A-10



A-11



A-12



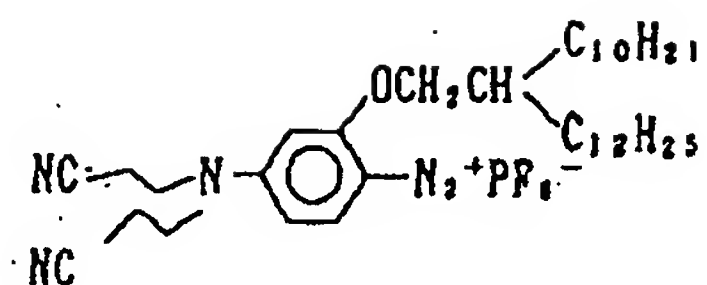
[0047]

[化 23]

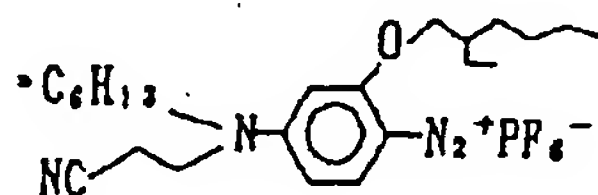
[0047]

[Chemical Formula 23]

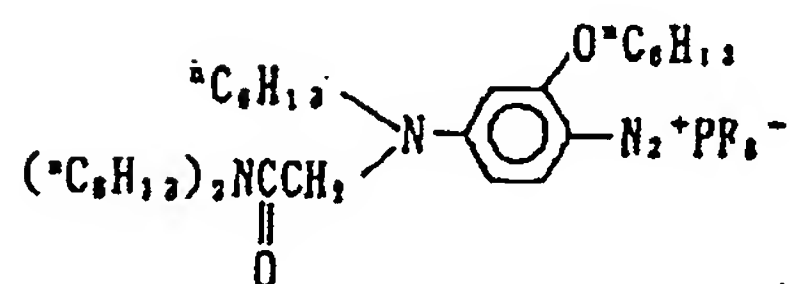
A-13



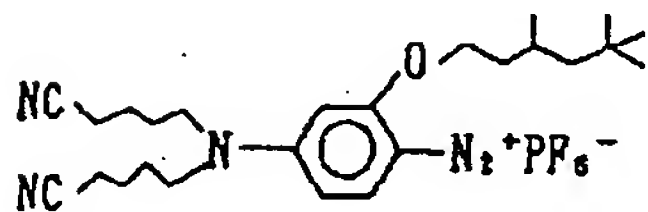
A-14



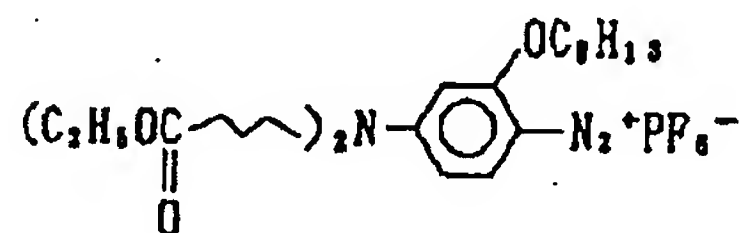
A-15



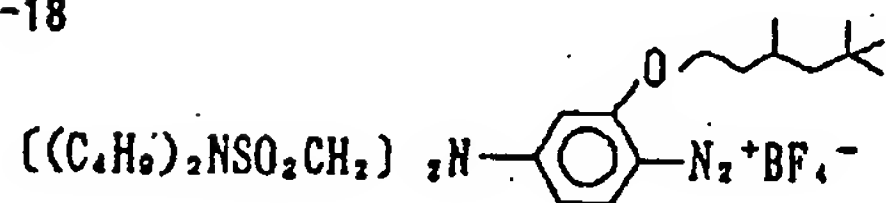
A-16



A-17



A-18



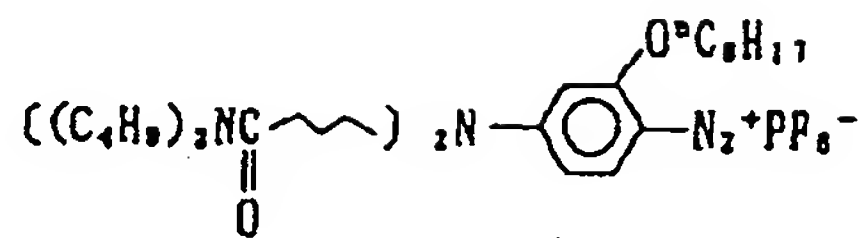
[0048]

[化 24]

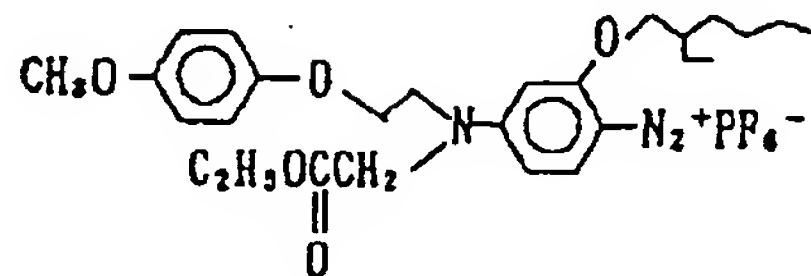
[0048]

[Chemical Formula 24]

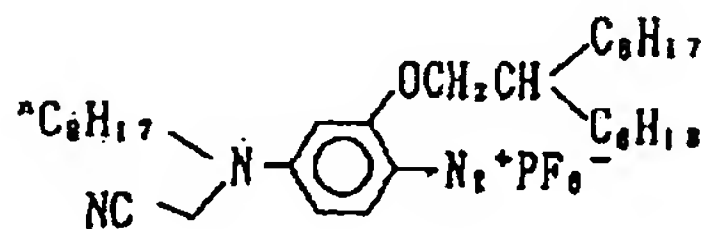
A-19



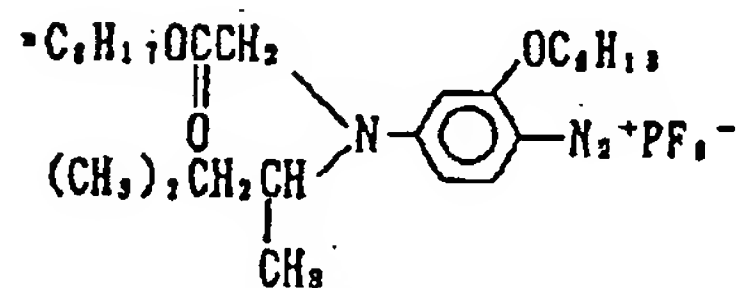
A-20



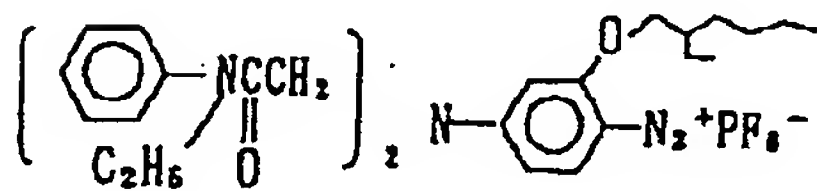
A-21



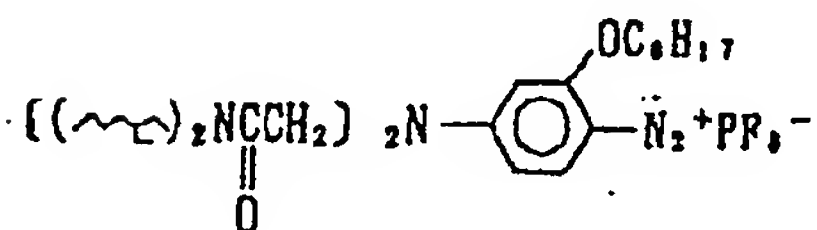
A-22



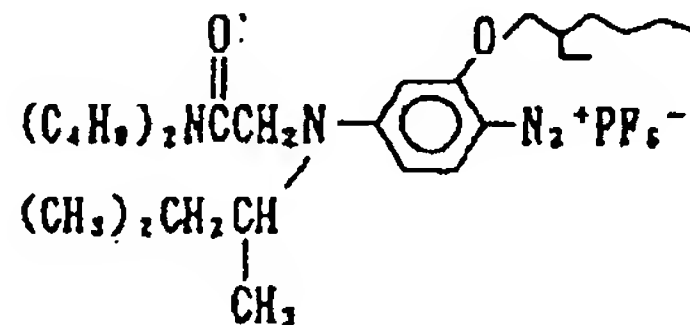
A-23



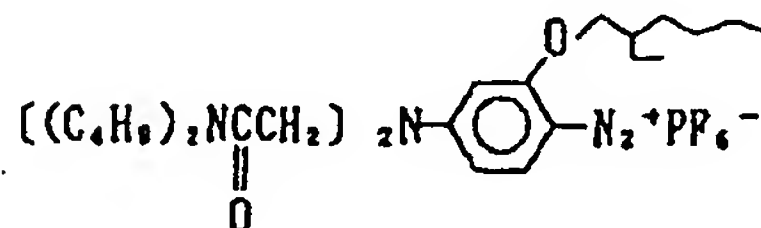
A-24



A-25



A-26



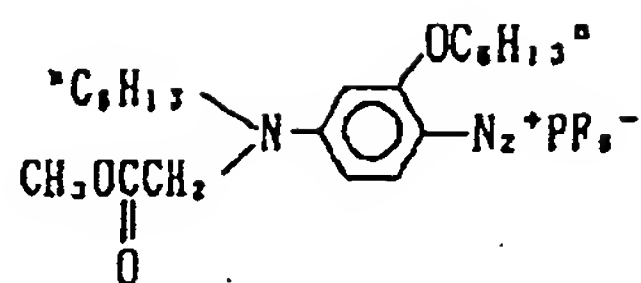
[0049]

[0049]

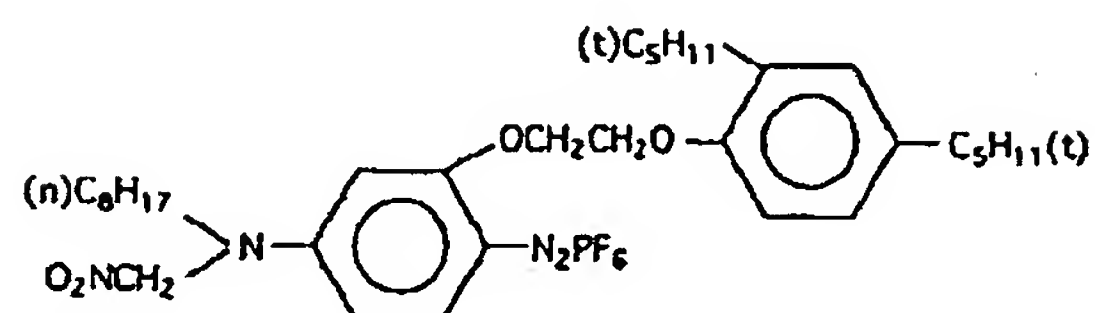
[化 25]

[Chemical Formula 25]

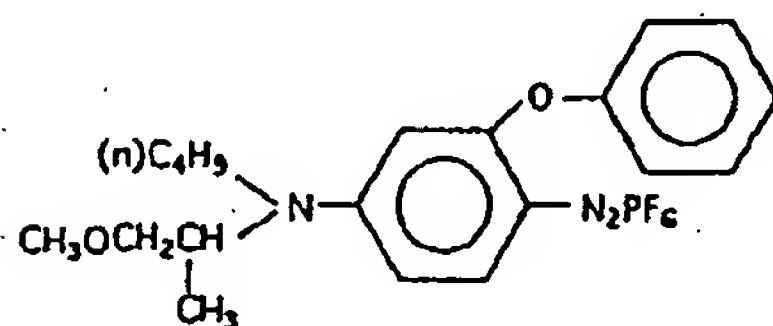
A-27



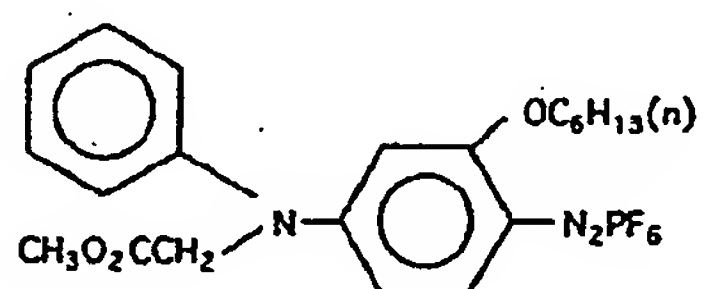
A-28



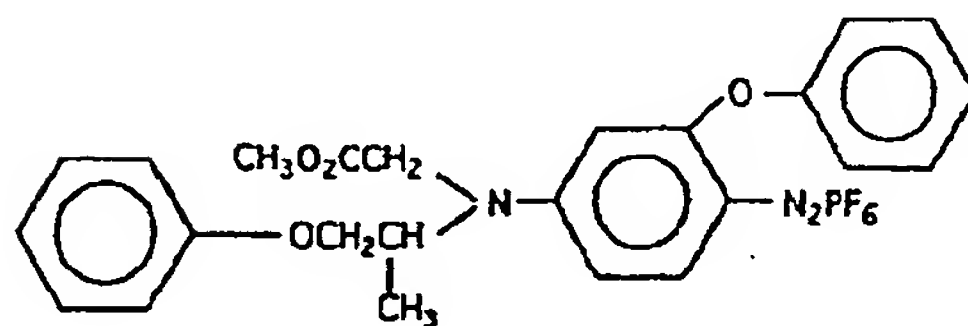
A-29



A-30



A-31



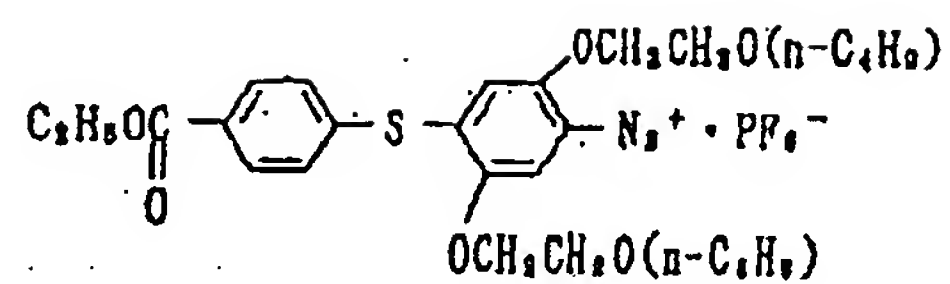
[0050]

[0050]

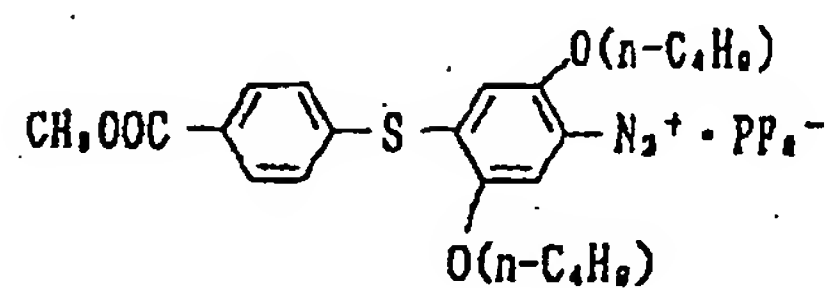
[化 26]

[Chemical Formula 26]

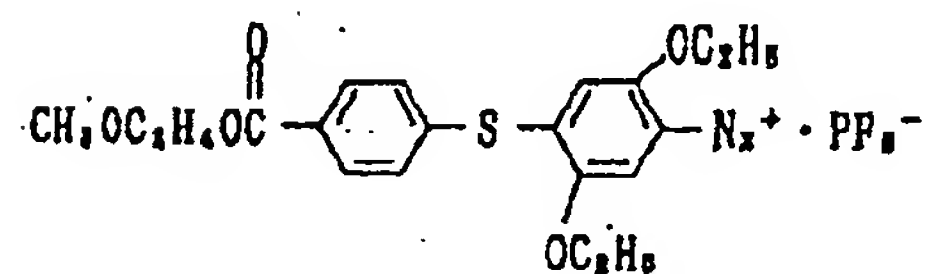
A-32



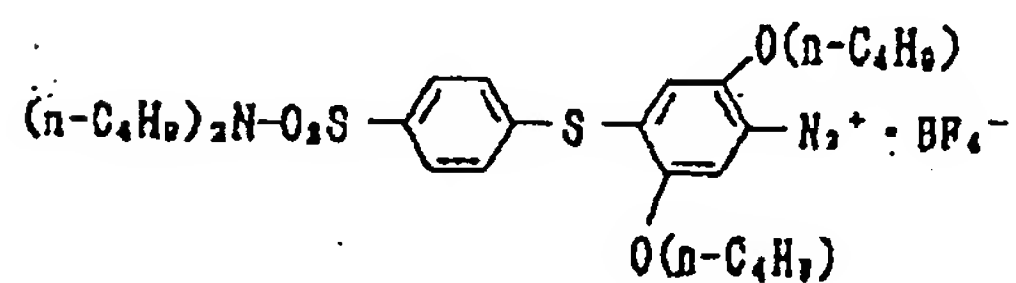
A-33



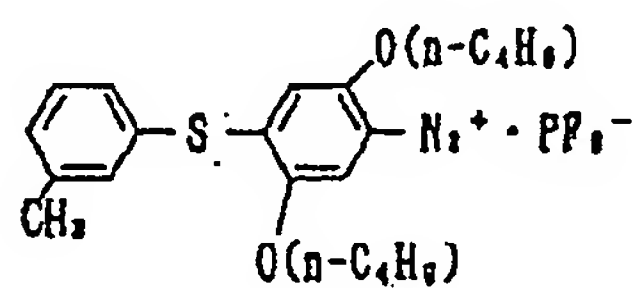
A-34



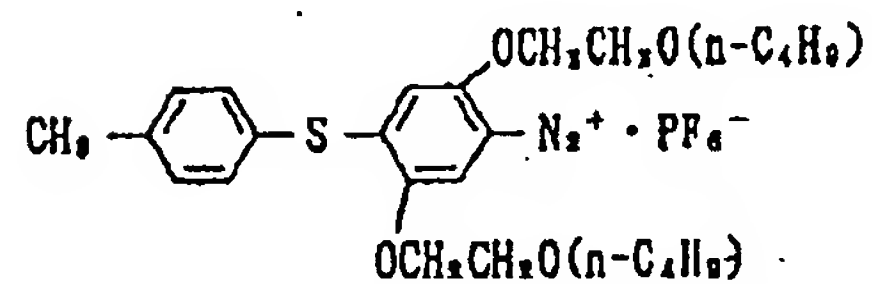
A-35



A-36



A-37



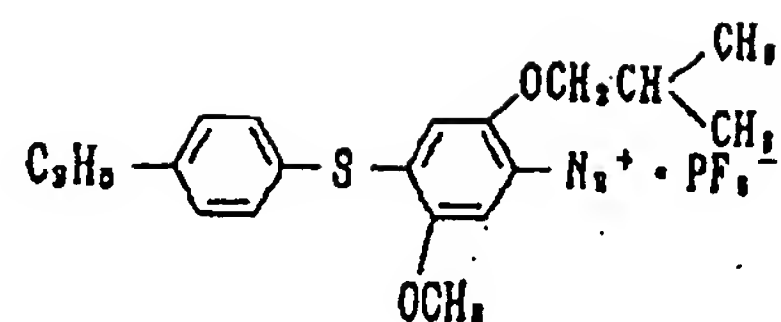
[0051]

[化 27]

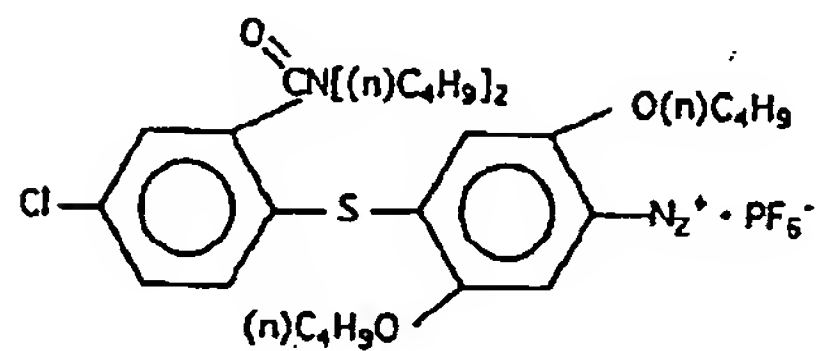
[0051]

[Chemical Formula 27]

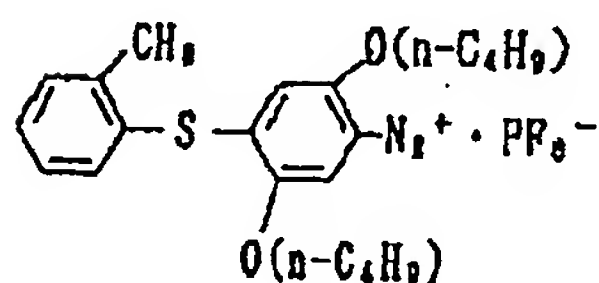
A-38



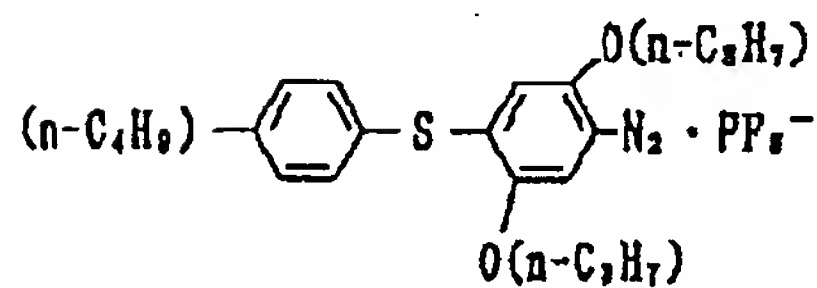
A-39



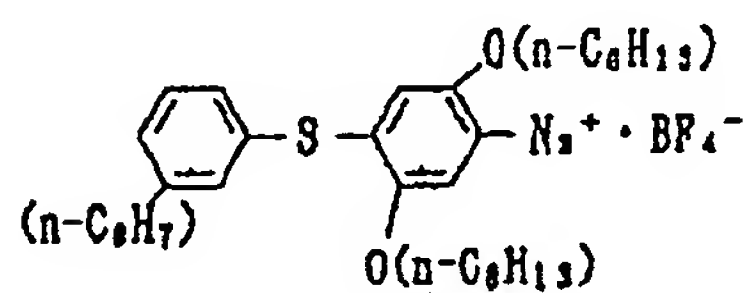
A-40



A-41



A-42



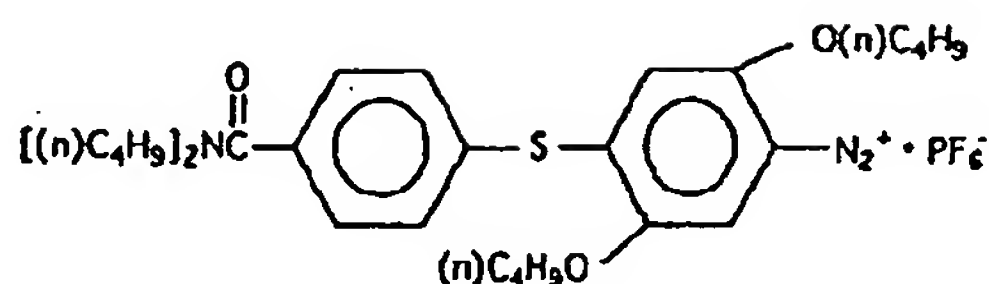
[0052]

[化 28]

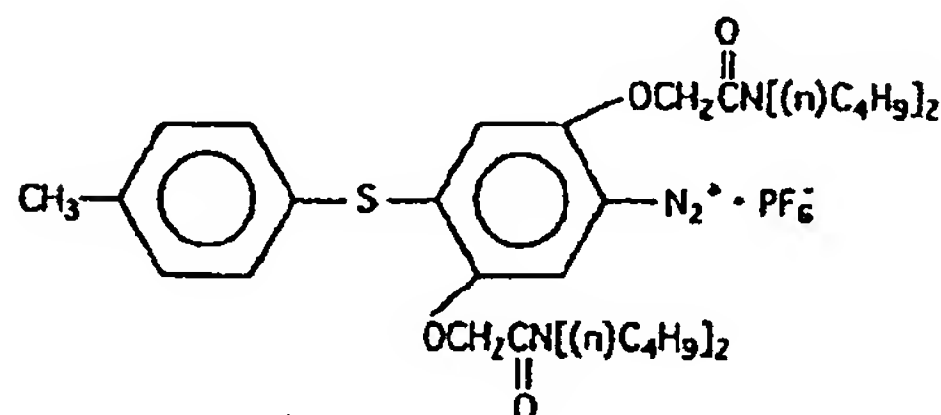
[0052]

[Chemical Formula 28]

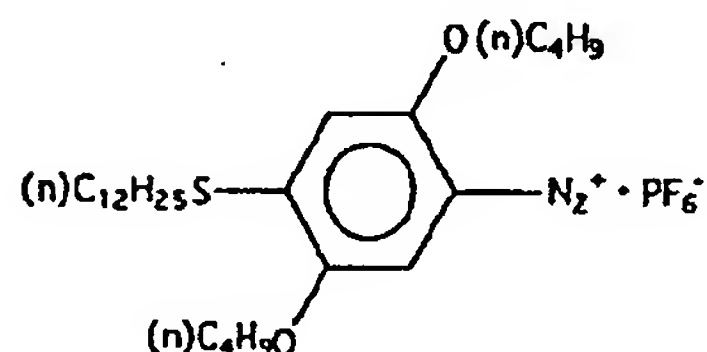
A-43



A-44



A-45



【0053】

一般式(2)又は(3)で表されるジアゾ化合物は単独で用いてもよいし、2 種以上を併用することも出来る。

さらに色相調整等の諸目的に応じて、一般式(2)又は(3)で表されるジアゾ化合物と既知のジアゾ化合物を併用することも出来るが、一般式(2)又は(3)で表されるジアゾニウム塩が、使用する全ジアゾ化合物の50重量%以上であることが好ましい。

併用するジアゾ化合物のうち、好ましいものを以下に挙げる。

【0054】

4-ジアゾ-1-ジメチルアミノベンゼン、4-ジアゾ-2-ブトキシ-5-クロル-1-ジメチルアミノベンゼン、4-ジアゾ-1-メチルベンジルアミノベンゼン、4-ジアゾ-1-エチルヒドロキシアミノベンゼン、4-ジアゾ-1-ジエチルアミノ-3-メトキシベンゼン、4-ジアゾ-1-モルホリノベンゼン、4-ジアゾ-1-モルホリノ-2,5-ジブトキシベンゼン、4-ジアゾ-1-トルイメルカプト-2,5-ジエトキシベンゼン、4-ジアゾ-1-ピペラジノ-2-メトキシ-5-クロルベンゼン、4-ジ

[0053]

General Formula (2) or it is possible to use diazo compound which is displayed with (3) with alone and, it is possible also to jointly use 2 kinds or more .

Furthermore General Formula (2) or it is possible also to jointly use the diazo compound and known diazo compound which are displayed with (3) according to hue adjustment or other objective , but, General Formula (2) or diazonium salt which is displayed with (3), being 50 weight % or more of all diazo compound which is used is desirable.

Among diazo compound which it jointly uses, desirable ones are listed below.

[0054]

4-diazo -1- dimethylamino benzene , 4- diazo -2- butoxy -5-chloro -1- dimethylamino benzene , 4- diazo -1- methylbenzyl amino benzene , 4- diazo -1- ethyl hydroxyethyl amino benzene , 4- diazo -1- diethyl amino -3- methoxybenzene , 4- diazo -1- morpholino benzene , 4- diazo -1- morpholino -2, 5-dibutoxy benzene , 4- diazo -1- tolyl mercapto -2, 5-diethoxybenzene , 4- diazo -1- piperazino -2- methoxy -5-chlorobenzene , 4- diazo -1- (N, N- dioctyl amino carbonyl) benzene , 4- diazo -1- (4 -t- octyl phenoxy)

アゾ-1-(N,N-ジオクチルアミノカルボニル)ベンゼン、4-ジアゾ-1-(4-tert-オクチルフェノキシ)ベンゼン、4-ジアゾ-1-(2-エチルヘキサノイルピペリジノ)-2,5-ジブトキシベンゼン、4-ジアゾ-1-[α -(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチリルピペリジノ]ベンゼンなど。

[0055]

本発明においては、色相調整等の目的で、必要に応じて、塩基性雰囲気でジアゾ化合物とカップリングして色素を形成する公知のカプラーを使用することができる。

本発明に適用することのできる公知のカプラーとしては、塩基性雰囲気下で上記ジアゾ化合物とカップリング反応を生じて発色するものであり、目的とする色相に応じて選択することができる。

これらの具体例としては、例えば、レゾルシン、フロログルシン、2,3-ジヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸ナトリウム、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸ナトリウム、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸アニリド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸モルホリノアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸(2-エチルヘキシル)オキシプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸(2-エチルヘキシル)アミド、1-ヒドロキシ-8-アセチルアミノナフタレン-3,6-ジスルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシ-8-アセチルアミノナフタレン-3,6-ジスルホン酸ジアニリド、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、1,5-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレン、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アニリド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸-2'-メチルアニリド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸エタノールアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸(n-オクチル)アミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸モルホリノエチルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸ピペリジノエチルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸ピペリジノプロピルアミド、

[0056]

2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸(n-ドデシルオキシ)プロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸(n-テトラデシル)アミド、6-メトキシ-2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アニリド、6-エトキシ-2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アニリド、6-メトキシ-2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、6-メトキシ-2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸(2-ヒドロキシ)エチルアミド、アセトアニリド、アセトアセトアニリド、2,5-ジ(n-ヘプチルオキシ)アセトアニリド(C-6)、2,5-ジ(n-ブチルオキシ)-3-クロロ-ピバロイルアセトアニリド

benzene, 4-diazo-1-(2-ethyl hexanoyl piperidino)-2 and 5-dibutoxy benzene, 4-diazo-1-{al-(2 and 4-di-t- amyl phenoxy) butyryl piperidino} benzene etc.

[0055]

Regarding to this invention, with hue adjustment or other objective, diazo compound and coupling doing with according to need, basic atmosphere, you can use coupler of public knowledge which forms the dye.

Causing above-mentioned diazo compound and coupling reaction under basic atmosphere as the coupler of public knowledge which can apply to this invention, being something which it colors, it can select according to hue which it makes the objective.

As these embodiment, for example resorcinol, phloroglucinol, 2, 3-dihydroxy naphthalene-6-sodium sulfonate, 2-hydroxy-3-naphthalene sodium sulfonate, 2-hydroxy-3-naphthalene sulfonic acid anilide, 2-hydroxy-3-naphthalene sulfonic acid morpholino amide, 2-hydroxy-3-naphthalene sulfonic acid morpholino propyl amide, 2-hydroxy-3-naphthalene sulfonic acid (2-ethylhexyl) oxypropyl amide, 2-hydroxy-3-naphthalene sulfonic acid (2-ethylhexyl) amide, 1-hydroxy-8-acetylamino naphthalene-3, 6-disulfonic acid sodium, 1-hydroxy-8-acetylamino naphthalene-3, 6-disulfonic acid di anilide, 1-hydroxy-2-naphthoic acid morpholino propyl amide, 1, 5-dihydroxy naphthalene, 2, 3-dihydroxy naphthalene, 2-hydroxy-3-naphthoic acid morpholino propyl amide, 2-hydroxy-3-naphthanilide, 2-hydroxy-3-naphthoic acid-2'-methyl anilide, 2-hydroxy-3-naphthoic acid ethanolamide, 2-hydroxy-3-naphthoic acid (n-octyl) amide, 2-hydroxy-3-naphthoic acid morpholino ethyl amide, 2-hydroxy-3-naphthoic acid piperidino ethyl amide, 2-hydroxy-3-naphthoic acid piperidino propyl amide,

[0056]

2-hydroxy-3-naphthoic acid (n-dodecyl oxy) propyl amide, 2-hydroxy-3-naphthoic acid (n-tetradecyl) amide, 6-methoxy-2-hydroxy-3-naphthanilide, 6-ethoxy-2-hydroxy-3-naphthanilide, 6-methoxy-2-hydroxy-3-naphthoic acid morpholino propyl amide, 6-methoxy-2-hydroxy-3-naphthoic acid (2-hydroxy) ethyl amide, acetanilide, acetoacetanilide, 2, 5-di (n-heptyl oxy) acetanilide (C-6), 2 and 5-di (n-butyl oxy) -3-chloro-pivaloyl acetanilide (C-5), benzoylacetanilide, 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone (C-4), 1-(2', 4')

(C-5)、ベンゾイルアセトアニリド、1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン(C-4)、1-(2',4',6'-トリクロロフェニル)-3-ベンズアミド-5-ピラゾロン、1-(2',4',6'-トリクロロフェニル)-3-アニリノ-5-ピラゾロン、1-フェニル-3-フェニルアセトアミド-5-ピラゾロン、1-メチル-3-フェニル-2,4,6-(1H,3H,5H)-ピリミジントリオン、1-[(n-オクタデシル)オキシプロピル]-3-フェニル-2,4,6-(1H,3H,5H)-ピリミジントリオン、1-フェニル-3-[2,5-ジ(n-オクチルオキシ)フェニル]-2,4,6-(1H,3H,5H)-ピリミジントリオン(C-1)、1,3-ジ[2,5-ジ(n-オクチルオキシ)フェニル]-2,4,6-(1H,3H,5H)-ピリミジントリオン、1,3-ジ[(n-オクタデシル)オキシカルボニルメチル]-2,4,6-(1H,3H,5H)-ピリミジントリオン(C-2)、5,5-ジメチルシクロヘキサン-1,3-ジオン、5-[2-(n-テトラデシルオキシ)フェニル]シクロヘキサン-1,3-ジオン、N-[(2-エチルヘキシル)オキシプロピル]-3-シアノ-4-エチル-6-ヒドロキシ-2-ピリドン、N-[(n-ドデシル)オキシプロピル]-3-アセチル-4-メチル-6-ヒドロキシ-2-ピリドン、7-N,N'-ジ(2-エチルヘキシル)アミノカルボニルメチルオキシ-4-ヒドロキシクマリン、7-N-(n-オクタデシル)-N-(2-エチルヘキシル)アミノカルボニルメチルオキシ-4-ヒドロキシクマリン(C-3)等が挙げられる。

【0057】

これらのカプラーは、単独で用いてもよいし、2種以上を併用して用いることもできる。

以下に、本発明の感熱記録材料に好適に使用し得るカプラー(C-1)~(C-6)の構造を例示する。

通常、(C-1)~(C-4)はマゼンタカプラー、(C-5)及び(C-6)はイエローカプラーとして用いられる。

【0058】

【化 29】

6'-trichlorophenyl) - 3-benzamide -5-pyrazolone, 1-(2',4',6'-trichlorophenyl) - 3-anilino -5-pyrazolone, 1-phenyl -3-phenyl acetamide -5-pyrazolone, 1-methyl -3-phenyl -2,4,6-(1H,3H,5H) -pyrimidine trione, 1-{(n-octadecyl)oxypropyl} -3-phenyl -2,4,6-(1H,3H,5H) -pyrimidine trione, 1-phenyl -3-{2 and 5-di(n-octyloxy)phenyl} -2,4 and 6-(1H,3H,5H) -pyrimidine trione (C-1), 1 and 3-di{2 and 5-di(n-octyloxy)phenyl} -2,4 and 6-(1H,3H,5H) -pyrimidine trione, 1,3-di{(n-octadecyl)oxycarbonylmethyl} 2,4 and 6-(1H,3H,5H) -pyrimidine trione (C-2), 5,5-dimethyl cyclohexane -1,3-dione, 5-{2-(n-tetradecyloxy)phenyl} cyclohexane -1,3-dione, N-{(2-ethylhexyl)oxypropyl} -3-cyano -4-ethyl -6-hydroxy -2-pyridone, N-{(n-dodecyl)oxypropyl} -3-acetyl -4-methyl -6-hydroxy -2-pyridone, 7-N,N'-di(2-ethylhexyl) amino carbonyl methyl oxy -4-hydroxycoumarin, 7-N-(n-octadecyl)-N-(2-ethylhexyl) amino carbonyl methyl oxy -4-hydroxycoumarin (C-3) etc.

【0057】

It is possible to use these coupler, with alone and, jointly using 2 kinds or more, it is possible also to use.

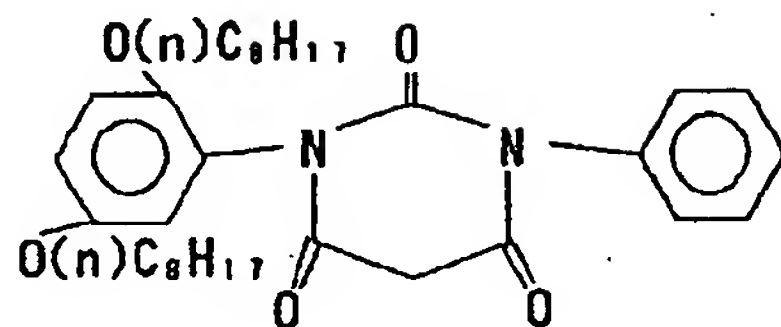
Below, coupler which it can use for ideal in thermal recording material of this invention (C-1) - structure of (C-6) is illustrated.

Usually, (C-1) - as for (C-4) magenta coupler, (C-5) and as for (C-6) it is used as yellow coupler.

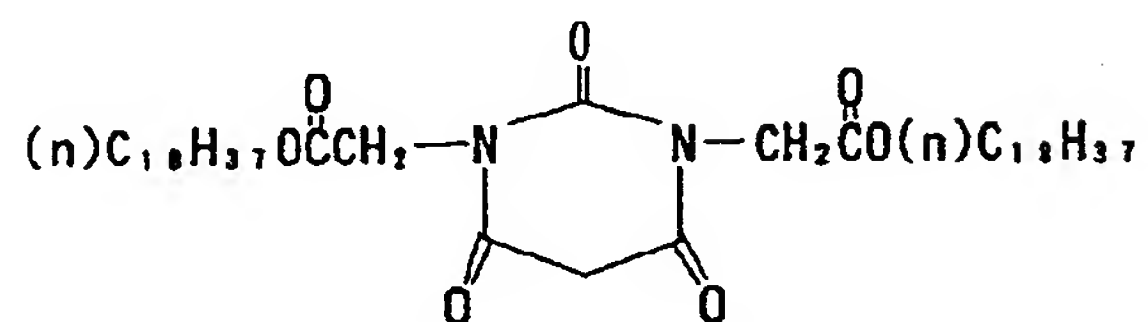
【0058】

[Chemical Formula 29]

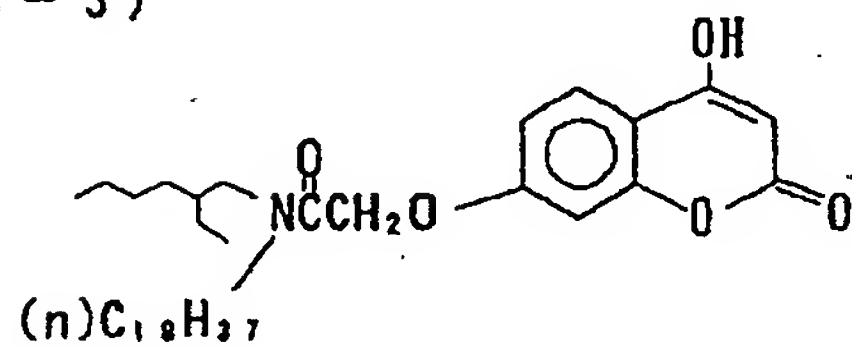
(C - 1)



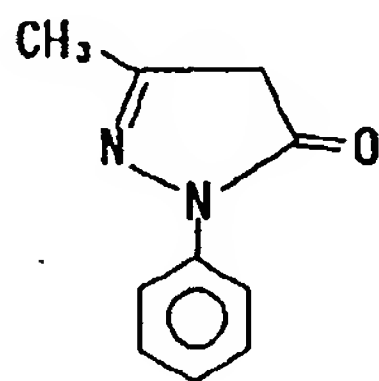
(C - 2)



(C - 3)



(C - 4)

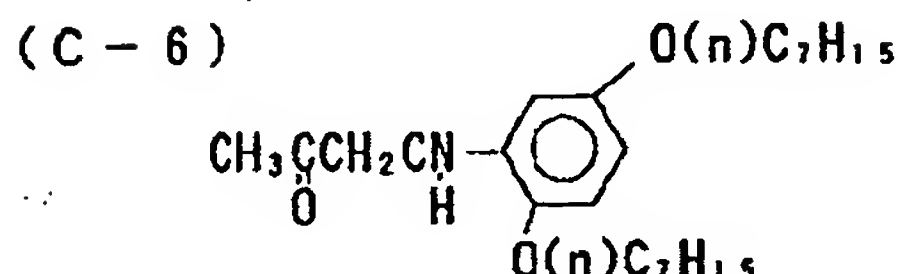
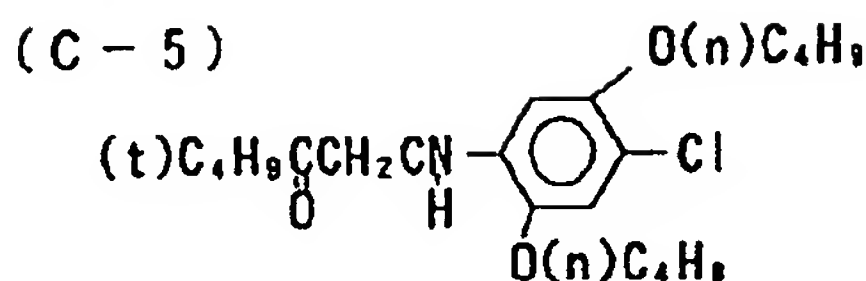


[0059]

[Chemical Formula 30]

[0059]

[Chemical Formula 30]



【0060】

本発明の感熱記録材料は、その使用前の生保存性を良好とするために、ジアゾ化合物をマイクロカプセルに内包させることが好ましい。

この場合に使用されるマイクロカプセルは、常圧で 40~95 deg C の沸点をもつ非水溶媒にジアゾニウム塩、及び、互いに反応して高分子物質を生成する同種または異種の化合物を溶解した溶液を、親水性保護コロイド溶液中に乳化分散した後、反応容器を減圧にしながら系を昇温して溶媒を留去しつつ油滴表面に壁形成物質を移動させ、かつ油滴表面で重付加又は重縮合による高分子生成反応を進行させて壁膜を形成させることにより製造される。

【0061】

本発明においては、特に、後記にするような、実質的に溶媒を含まないマイクロカプセルを使用することが、良好なシェルフライフを得る点からみて好ましい。

また、マイクロカプセル壁を形成する高分子物質は、ポリウレタンやポリウレアの中から選ばれる少なくとも 1 種であることが好ましい。

以下に、本発明におけるジアゾニウム塩含有マイクロカプセル(ポリウレア・ポリウレタン壁)の製造方法について述べる。

【0062】

まず、ジアゾニウム塩はカプセルの芯となる疎水性の有機溶媒に溶解させる。

この場合の有機溶媒としては、ハロゲン化炭化水素類、カルボン酸エステル類、リン酸エステル

【0060】

As for thermal recording material of this invention, in order to make fresh storage property before the using satisfactory, diazo compound encapsulation it is desirable in microcapsule to do.

In case of this as for microcapsule which is used, in nonaqueous solvent which has boiling point of 40 - 95 deg C with ambient pressure reacting in the diazonium salt, and each other while solution which melts compound of the same kind or different kind which forms polymeric substance, in hydrophilic protective colloid solution emulsification after doing, designating reactor as vacuum temperature rise doing system, while removing solvent, moving wall forming substance to oil drop surface, At same time with oil drop surface advancing polymer producing reaction with polyaddition, or condensation polymerization it is produced by forming wall.

【0061】

Regarding to this invention, to use microcapsule which especially, it makes postscript, substantially does not include solvent, it is desirable considered as point which obtains satisfactory shelf life.

In addition, as for polymeric substance which forms microcapsule wall, it is desirable to be at least 1 kind which is chosen from midst of polyurethane and the polyurea.

Below, you express concerning manufacturing method of diazonium salt-containing microcapsule (polyurea-polyurethane wall) in this invention.

【0062】

It increases, it melts diazonium salt in hydrophobic organic solvent which becomes core of capsule.

As organic solvent in this case, solvent of 1 it selects from midst of halogenated hydrocarbons, carboxylic acid esters,

類、ケトン類、エーテル類の中から選択させる少くとも1種の溶媒が好ましい。

芯溶媒中には、更に、多価イソシアネートが壁材として添加される(油相)。

【0063】

一方、水相としては、ポリビニルアルコール、ゼラチンなどの水溶性高分子を溶解した水溶液を用意し、次いで前記油相を投入し、ホモジナイザー等の手段により乳化分散を行う。

このとき水溶性高分子は乳化分散の安定化剤として作用する。

乳化分散を更に安定に行うために、油相あるいは水相の少なくとも一方に界面活性剤を添加してもよい。

【0064】

多価イソシアネートの使用量は、マイクロカプセルの平均粒径が $0.3\sim 12\mu\text{m}$ で、壁厚みが $0.01\sim 0.3\mu\text{m}$ となるように決定される。

分散粒子径は $0.2\sim 10\mu\text{m}$ 程度が一般的である。

乳化分散液中では、油相と水相の界面において多価イソシアネートの重合反応が生じてポリウレタ壁が形成される。

【0065】

水相中にポリオールを添加しておけば、多価イソシアネートとポリオールが反応してポリウレタン壁を形成することもできる。

反応速度を速めるために反応温度を高く保ち、あるいは適当な重合触媒を添加することが好ましい。

多価イソシアネート、ポリオール、反応触媒、あるいは、壁剤の一部を形成させるためのポリアミン等については成書に詳しい(岩田敬治 編 ポリウレタンハンドブック日刊工業新聞社(1987))。

【0066】

前記のジアゾ化合物を溶解し、マイクロカプセルの芯を形成することの疎水性有機溶媒としては、沸点 $100\sim 300\text{ deg C}$ の有機溶媒が好ましく、具体的にはアルキルナフタレン、アルキルジフェニルエタン、アルキルジフェニルメタン、アルキルビフェニルのような芳香族炭化水素。

塩素化パラフィンがトリキシリルフォスフェート、トリクレジルフォスフェートのようなリン酸エステル類、マレイン酸エステル類、アジピン酸エステ

phosphate ester and ketones, ethers kind is desirable at least.

Furthermore, polyfunctional isocyanate it is added in core solvent, (oil phase) as wall material.

[0063]

On one hand, aqueous solution which melts polyvinyl alcohol, gelatin or other water soluble polymer as aqueous phase, is prepared, aforementioned oil phase is thrown next, emulsification is done with homogenizer or other means.

At time of this water soluble polymer operates as stabilizer of emulsification.

In order furthermore to do emulsification in stability, it is possible to add boundary surfactant to at least one of oil phase or aqueous phase.

[0064]

amount used of polyfunctional isocyanate is decided, in order average particle diameter of microcapsule with $0.3 - 12\mu\text{m}$, for wall thickness to become $0.01 - 0.3\mu\text{m}$.

dispersed particle diameter $0.2 - 10\mu\text{m}$ extent is general.

In emulsification liquid, polymerization reaction of polyfunctional isocyanate occurring in boundary of the oil phase and aqueous phase polyurea wall is formed.

[0065]

If polyol is added in aqueous phase, polyfunctional isocyanate and polyol reacting, it is possible also to form polyurethane wall.

reaction temperature is highly maintained in order to hasten reaction rate, or it is desirable to add suitable polymerization catalyst.

Iwata Keiji compilation polyurethane handbook Nikkan Kogyo Shimbunsha (1987). Concerning polyamine etc in order to form portion of polyfunctional isocyanate, polyol, reaction catalyst, or wall agent in forming book detailed

[0066]

Aforementioned diazo compound is melted, organic solvent of boiling point $100\sim 300\text{ deg C}$ is desirable as hydrophobic organic solvent of thing which forms core of the microcapsule, concrete aromatic hydrocarbon. like alkyl naphthalene, alkyl diphenylethane, alkyl diphenylmethane, alkyl biphenyl

carboxylic acid esters, sulfate ester and sulfonic acid esters etc like phosphate ester and maleic acid esters, adipic acid ester chlorinated paraffin like tri xylyl phosphate, tricresyl

ルのようなカルボン酸エステル類、硫酸エステル類、スルホン酸エステル類などが挙げられる。

これらは2種以上混合して用いてもよい。

【0067】

カプセル化しようとするジアゾニウム塩のこれらの溶媒に対する溶解性が劣る場合には、用いようとするジアゾニウム塩の溶解性の高い低沸点溶媒を併用することもできる。

具体的には、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチレンクロライド、テトラヒドロフラン、アセトンなどが挙げられる。

また低沸点溶媒のみをカプセルの芯に用いた場合には、カプセル化反応中に溶媒は蒸散し、カプセル壁とジアゾ化合物が一体となって存在する、いわゆるコアレスカプセルが形成される。

【0068】

マイクロカプセル壁の原料として用いる多価イソシアネート化合物としては3官能以上のイソシアネート基を有する化合物が好ましいが、2官能のイソシアネート化合物を併用してもよい。

具体的にはキシレンジイソシアネートおよびその水添物、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートおよびその水添物、イソホロンジイソシアネートなどのジイソシアネートを主原料とし、これらの2量体あるいは3量体(ビュレットあるいはイソシヌレート)の他、トリメチロールプロパンなどのポリオールとのアダクト体として多官能としたもの、ベンゼンイソシアネートのホルマリン縮合物などが挙げられる。

【0069】

更に、ポリオール又はポリアミンを、芯となる疎水性溶媒中又は分散媒となる水溶性高分子溶液中に添加しておき、マイクロカプセル壁の原料の一つとして用いることもできる。

これらのポリオール又はポリアミンの具体例としては、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミン、ソルビトール、ヘキサメチレンジアミンなどが挙げられる。

ポリオールを添加した場合には、ポリウレタン壁が形成される。

【0070】

このようにして調整されたカプセルの油相を分散する水溶性高分子水溶液に用いる水溶性高

phosphate are listed.

2 kinds or more mixing, it is possible to use these.

[0067]

When diazonium salt which encapsulation it tries to do remains and others the solubility for solvent is inferior, it is possible also to jointly use low boiling solvent where solubility of diazonium salt which it tries to use is high.

Concretely, you can list ethylacetate, butyl acetate, methylene chloride, tetrahydrofuran, acetone etc.

In addition when only low boiling solvent is used for core of capsule, vaporizing it does solvent in capsule forming reaction, capsule wall and diazo compound it exists as one unit, so-called coreless capsule is formed.

[0068]

compound which possesses isocyanate group of trifunctional or greater as starting material of the microcapsule wall as polyvalent isocyanate compound which it uses is desirable, but it is possible to jointly use bifunctional isocyanate compound.

Those which concretely designate xylene diisocyanate and its hydrogenated product, hexamethylene diisocyanate, toluene diisocyanate and its hydrogenated product, isophorone diisocyanate or other diisocyanate as main raw material, they make polyfunctional these dimer or other than trimer (biuret or isocyanurate), as adduct of trimethylolpropane or other polyol. You can list formalin condensate etc of benzene isocyanate.

[0069]

Furthermore, it adds polyol or polyamine, in water soluble polymer solution which is in or dispersion medium hydrophobic solvent which becomes core it does also that it uses as one of starting material of microcapsule wall.

As these polyol or embodiment of polyamine, you can list propylene glycol, glycerine, trimethylolpropane, triethanolamine, sorbitol, hexamethylene diamine etc.

When polyol is added, polyurethane wall is formed.

[0070]

As for water soluble polymer which is used for water soluble polymer aqueous solution which disperses oil phase of

分子は、乳化しようとする温度における水に対する溶解度が 5 以上の水溶性高分子が好ましく、その具体例としては、ポリビニルアルコールおよびその変性物、ポリアクリル酸アミドおよびその誘導体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルピロリドン、エチレン-アクリル酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、カゼイン、ゼラチン、澱粉誘導体、アラビアゴム、アルギン酸ナトリウムなどが挙げられる。

【0071】

これらの水溶性高分子は、イソシアネート化合物との反応性がないか、低いことが好ましく、たとえばゼラチンのように分子鎖中に反応性のアミノ基を有するものは、予め変性するなどして反応性をなくしておくことが必要である。

また、界面活性剤を添加する場合には、界面活性剤の添加量は、油相の重量に対して 0.1%~5%、特に 0.5%~2%であることが好ましい。

【0072】

乳化は、ホモジナイザー、マントンゴーリー、超音波分散機、ケディーミルなど、公知の乳化装置を用いることができる。

乳化後は、カプセル壁形成反応を促進させるために乳化物を 30~70 deg C に加温することが行われる。

また反応中はカプセル同士の凝集を防止するために、加水してカプセル同士の衝突確率を下げたり、充分な攪拌を行う等の必要がある。

【0073】

また、反応中に改めて凝集防止用の分散剤を添加しても良い。

重合反応の進行に伴って炭酸ガスの発生が観測され、その終息をもっておよそのカプセル壁形成反応の終点とみなすことができる。

通常、数時間反応させることにより、目的のジアゾニウム塩含有マイクロカプセルを得ることができる。

【0074】

本発明においては、ジアゾ化合物とカプラーとのカップリング反応を促進する目的で有機塩基

capsule which was adjusted this way, solubility for water in temperature which it tries to emulsify water soluble polymer of 5 or greater is desirable, can list polyvinyl alcohol and its modified substance, polyacrylic acid amide and its derivative, ethylene-vinyl acetate copolymer, styrene-maleic anhydride copolymer, ethylene-maleic anhydride copolymer, isobutylene-maleic anhydride copolymer, polyvinyl pyrrolidone, ethylene-acrylic acid copolymer, vinyl acetate-acrylic acid copolymer, carboxymethyl cellulose, methylcellulose, casein, gelatin, starch derivative, gum arabic, sodium alginate etc as the embodiment.

【0071】

These water soluble polymer is not a reactivity of isocyanate compound, or as for those where low thing is desirable, like for example gelatin possesses amino group of reactivity in molecular chain, modified such as it does beforehand doing, it is necessary to lose reactivity.

In addition, when boundary surfactant is added, as for addition quantity of the boundary surfactant, 0.1% - 5%, especially it is desirable vis-a-vis the weight of oil phase to be 0.5% - 2%.

【0072】

Emulsification, can use, emulsifier of public knowledge such as homogenizer, Manton-Gaulin, ultrasonic disperser, [kediimiru].

After emulsification, heating emulsion to 30 - 70 deg C in order to promote capsule wall formation reaction is done.

In addition while reacting in order to prevent cohesion of the capsule, water addition doing, it is or other necessary to lower collision probability of capsule, to agitate satisfactory.

【0073】

In addition, changing while reacting, it is good adding dispersant for coagulation prevention.

Occurrence of carbon dioxide gas is observed attendant upon advance of the polymerization reaction, can regard endpoint of approximately capsule wall formation reaction with the cessation.

Usually, diazonium salt-containing microcapsule of objective can be acquired several hours by reacting.

【0074】

Regarding to this invention, it adds organic base with objective which promotes coupling reaction of diazo

を加える。

これらの有機塩基は、単独で用いても2種以上併用して用いることもできる。

塩基性物質としては、第3級アミン類、ピペリジン類、ピペラジン類、アミジン類、フォルムアミジン類、ピリジン類、グアニジン類、モルホリン類等の含窒素化合物が挙げられる。

【0075】

これらの中でも、特に、N,N'-ビス(3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル)ピペラジン、N,N'-ビス[3-(p-メチルフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピル]ピペラジン、N,N'-ビス[3-(p-メトキシフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピル]ピペラジン、N,N'-ビス(3-フェニルチオ-2-ヒドロキシプロピル)ピペラジン、N,N'-ビス[3-(β-ナフトキシ)-2-ヒドロキシプロピル]ピペラジン、N-3-(β-ナフトキシ)-2-ヒドロキシプロピル-N'-メチルピペラジン、1,4-ビス{[3-(N-メチルピペラジノ)-2-ヒドロキシ]プロピルオキシ}ベンゼンなどのピペラジン類、

【0076】

N-[3-(β-ナフトキシ)-2-ヒドロキシ]プロピルモルホリン、1,4-ビス[(3-モルホリノ-2-ヒドロキシ)プロピルオキシ]ベンゼン、1,3-ビス[(3-モルホリノ-2-ヒドロキシ)プロピルオキシ]ベンゼンなどのモルホリン類、N-(3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル)ピペリジン、N-ドデシルピペリジンなどのピペリジン類、トリフェニルグアニジン、トリシクロヘキシルグアニジン、ジシクロヘキシルフェニルグアニジン等のグアニジン類等が好ましい。

【0077】

本発明においては、ジアゾ化合物1重量部に対するカップラー成分及び塩基性物質の使用量は、それぞれ0.1~30重量部であることが好ましい。

本発明においては、上記した有機塩基の他にも、発色反応を促進させる目的で発色助剤を加えることができる。

発色助剤とは、加熱記録時の発色濃度を高くする、もしくは最低発色温度を低くする物質があり、カップラー、塩基性物質、もしくはジアゾ化合物等の融解点を下げたり、カプセル壁の軟化点を低下せしめる作用により、ジアゾ化合物、塩基性物質、カップラー等が反応しやすい状況を作るためのものである。

【0078】

compound and coupler .

These organic base can also use, using with alone , 2 kinds or more jointly using.

As basic substance , tertiary amine , piperidine , piperazine , amidine , formamidine , pyridine , guanidine and morpholine or other nitrogen-containing compound are listed.

【0075】

Especially even among these, N, N'-bis (3 -phenoxy -2- hydroxypropyl) piperazine , N, N'-bis {3 - (p-methyl phenoxy) - 2 -hydroxypropyl } piperazine , N, N'-bis {3 - (p-methoxy phenoxy) - 2 -hydroxypropyl } piperazine , N, N'-bis (3 -phenylthio -2- hydroxypropyl) piperazine , N, N'-bis {3 - (β-naphthoxy) - 2 -hydroxypropyl } piperazine , N- 3- (β-naphthoxy) - 2 -hydroxypropyl -N'-methyl piperazine , 1, 4- bis {3 - (N-methyl piperazino) - 2 -hydroxy } propyl oxy } benzene or other piperazine ;

【0076】

N- {3 - (β-naphthoxy) - 2 -hydroxy } propyl morpholine , 1, 4- bis { (3 -morpholino -2- hydroxy) propyl oxy } benzene , 1, 3- bis { (3 -morpholino -2- hydroxy) propyl oxy } benzene or other morpholine and N- (3 -phenoxy -2- hydroxypropyl) piperidine , N- dodecyl piperidine or other piperidine , triphenyl guanidine , tricyclo hexyl guanidine , dicyclohexyl phenyl guanidine or other guanidine etc are desirable.

【0077】

Regarding to this invention, as for amount used of coupler component and basic substance for diazo compound 1 part by weight , it is desirable to be 0.1 - 30 parts by weight respectively.

Regarding to this invention, is possible fact that it adds the coloration auxiliary agent with objective which promotes coloration reaction to other than organic base which you inscribed.

Coloration auxiliary agent , coloration density at time of thermal recording is made high, or there is a substance which makes minimum coloration temperature low, lowers coupler , basic substance , or diazo compound or other melting point , something in order to make status where such as diazo compound , basic substance , coupler is easy to react softening point of capsule wall with action which decreases, it is.

【0078】

本発明の発色助剤に含まれるものとして、例えば低エネルギーで迅速かつ完全に熱現像が行われるように、感光層中にフェノール誘導体、ナフトール誘導体、アルコキシ置換ベンゼン類、アルコキシ置換ナフタレン類、ヒドロキシ化合物、アミド化合物、スルホンアミド化合物等を加えることができる。

これらの化合物は、カプラー成分や塩基性物質の融点を低下させるか、あるいは、マイクロカプセル壁の熱透過性を向上させ、その結果高い発色濃度を可能とするものと考えられる。

【0079】

本発明の発色助剤には熱融解性物質も含まれる。

熱融解性物質は、常温では固体であって加熱により融解する融点 50 deg C~150 deg C の物質であり、ジアゾ化合物、カプラー、或いは塩基性物質等を溶かす物質である。

これらの化合物の具体例としては、カルボン酸アミド、N 置換カルボン酸アミド、ケトン化合物、尿素化合物、エステル類が挙げられる。

本発明の記録材料においては、熱発色画像の光及び熱に対する堅牢性を向上させ、または、定着後の未印字部分の光による黄変を軽減する目的で、以下に示す公知の酸化防止剤等を用いることが好ましい。

【0080】

上記の酸化防止剤については、例えばヨーロッパ公開特許、同第 223739 号公報、同 309401 号公報、同第 309402 号公報、同第 310551 号公報、同第 310552 号公報、同第 459416 号公報、ドイツ公開特許第 3435443 号公報、特開昭 54-48535 号公報、同 62-262047 号公報、同 63-113536 号公報、同 63-163351 号公報、特開平 2-262654 号公報、特開平 2-71262 号公報、特開平 3-121449 号公報、特開平 5-61166 号公報、特開平 5-119449 号公報、アメリカ特許第 4814262 号、アメリカ特許第 4980275 号等に記載されている。

【0081】

更に、感熱記録材料や感圧記録材料において既に用いられている公知の各種添加剤を用い

In order for thermal developing to be done quickly and completely with the for example low energy as is included in coloration auxiliary agent of this invention, it is possible to add phenol derivative, naphthol derivative, alkoxy-substituted benzene, alkoxy-substituted naphthalene and hydroxy compound, amide compound, sulfonamidation compound etc in photosensitive layer.

These compound decrease melting point of coupler component and basic substance, or, the heat permeability of microcapsule wall improving, as a result are thought thing which makes high coloration density possible.

【0079】

Also thermally decomposable substance is included in coloration auxiliary agent of this invention.

thermally decomposable substance with ambient temperature with substance of melting point 50 deg C~150 deg C which is melted with heating, is substance which melts diazo compound, coupler, or basic substance etc with solid.

As embodiment of these compound, you can list carboxylic acid amide, N substitution carboxylic acid amide, ketone compound, urea compound, esters.

Regarding recording material of this invention, light of thermally colored image and fastness for heat improving, or, with objective which lightens yellowing with light of unprinted portion of after fixation, it is desirable to use antioxidant etc of the public knowledge which is shown below.

【0080】

Concerning above-mentioned antioxidant, it is stated in for example European Unexamined Patent, same No. 223739 disclosure, same 309401 disclosure, same No. 309402 disclosure, same No. 310551 disclosure, same No. 310552 disclosure, same No. 459416 disclosure, German Published Patent No. 3435443 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Showa 54-48535 disclosure, same 62-262047 disclosure, same 63-113536 disclosure, same 63-163351 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 2-262654 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 2-71262 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 3-121449 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-61166 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-119449 disclosure, U.S. Patent 4814262 numbers and U.S. Patent 4980275 number etc.

【0081】

Furthermore, also it is effective to use various additives of public knowledge which is already used in thermal recording

ることも有効である。

これらの酸化防止剤の具体例としては、特開昭 60-107384 号公報、同 60-107383 号公報、同 60-125470 号公報、同 60-125471 号公報、同 60-125472 号公報、同 60-287485 号公報、同 60-287486 号公報、同 60-287487 号公報、同 60-287488 号公報、同 61-160287 号公報、同 61-185483 号公報、同 61-211079 号公報、同 62-146678 号公報、同 62-146680 号公報、同 62-146679 号公報、同 62-282885 号公報、同 63-051174 号公報、同 63-89877 号公報、同 63-88380 号公報、同 63-088381 号公報、同 63-203372 号公報、同 63-224989 号公報、同 63-251282 号公報、同 63-267594 号公報、同 63-182484 号公報、特開平 01-239282 号公報、同 04-291685 号公報、同 04-291684 号公報、同 05-188687 号公報、同 05-188686 号公報、同 05-110490 号公報、同 05-1108437 号公報、同 05-170361 号公報、特公昭 48-043294 号公報、同 48-033212 号公報に記載されてる化合物を挙げることができる。

[0082]

具体的には、6-エトキシ-1-フェニル-2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-フェニル-2,2,4-トリメチル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2,2,4-トリメチル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン、シクロヘキサン酸ニッケル、2,2-ビス-4-ヒドロキシフェニルプロパン、1,1-ビス-4-ヒドロキシフェニル-2-エチルヘキサン、2-メチル-4-メトキシ-ジフェニルアミン、1-メチル-2-フェニルインドール等が挙げられる。

[0083]

これらの酸化防止剤の添加量は、ジアゾ化合物 1 重量部に対して 0.05~100 重量部の割合であることが好ましく、特に 0.2~30 重量部であることが好ましい。

上記した公知の酸化防止剤はジアゾ化合物と共にマイクロカプセル中に含有させて用いることも、あるいはカプラーや塩基性物質、その他の発色助剤と共に、固体分散物として、もしくは適当な乳化助剤と共に乳化物にして用いることも、あるいはその両方の形態で用いることもできる。

また酸化防止剤を単独または複数併用することができるのは勿論である。

material and pressure-sensitive recording material .

As embodiment of these antioxidant , Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-107384disclosure , same 60 - 107383 disclosure , same 60 - 125470 disclosure , same 60 - 125471 disclosure , same 60 - 125472 disclosure , same 60 - 287485 disclosure , same 60 - 287486 disclosure , same 60 - 287487 disclosure , same 60 - 287488 disclosure , same 61 - 160287 disclosure , same 61 - 185483 disclosure , same 61 - 211079 disclosure , same 62 - 146678 disclosure , same 62 - 146680 disclosure , same 62 - 146679 disclosure , same 62 - 282885 disclosure , same 63 - 051174 disclosure , same 63 - 89877 disclosure , same 63 - 88380 disclosure , same 63 - 088381 disclosure , same 63 - 203372 disclosure , same 63 - 224989 disclosure , same 63 - 251282 disclosure , same 63 - 267594 disclosure , same 63 - 182484 In disclosure , Japan Unexamined Patent Publication Hei 01-239282disclosure , same 04 - 291685 disclosure , same 04 - 291684 disclosure , same 05 - 188687 disclosure , same 05 - 188686 disclosure , same 05 - 110490 disclosure , same 05 - 1108437 disclosure , same 05 - 170361 disclosure , Japan Examined Patent Publication Sho 48-043294disclosure , same 48 - 033212 disclosure statement* * * compound can be listed.

[0082]

Concretely, you can list 6 -ethoxy -1- phenyl -2, 2, 4- trimethyl -1, 2- dihydro quinoline , 6-ethoxy -1- octyl -2, 2, 4- trimethyl -1, 2- dihydro quinoline , 6-ethoxy -1- phenyl -2, 2, 4- trimethyl -1, 2, 3, 4- tetrahydroquinoline , 6-ethoxy -1- octyl -2, 2, 4- trimethyl -1, 2, 3, 4- tetrahydroquinoline , cyclohexanoic acid nickel , 2, 2- bis -4- hydroxyphenyl propane , 1, 1- bis -4- hydroxyphenyl -2- ethyl hexane , 2- methyl -4- methoxy -diphenylamine , 1- methyl -2- phenyl indole etc.

[0083]

As for addition quantity of these antioxidant , it is desirable to be a ratio of 0.05- 100 parts by weight vis-a-vis diazo compound 1 part by weight it is desirable to be especially 0.2 -30 parts by weight .

antioxidant of public knowledge which you inscribed can also or also use in the emulsion or with coupler and basic substance , other coloration auxiliary agent , as the solid dispersion , or with suitable emulsification auxiliary agent to use with diazo compound containing in microcapsule , using, with form of both .

In addition fact that one or a plurality it can jointly use antioxidant is ofcourse.

また、保護層に添加または存在させることもできる。

【0084】

これらの酸化防止剤は同一層に添加しなくてもよい。

更にこれらの酸化防止剤を組み合わせる複数用いる場合には、アニリン類、アルコキシベンゼン類、ヒンダードフェノール類、ヒンダードアミン類、ハイドロキノン誘導体、りん化合物、硫黄化合物の様に構造的に分類し、互いに異なる構造のものを組み合わせてもよいし、同一のものを複数組み合わせることもできる。

【0085】

本発明に用いられるカプラーは、塩基性物質、その他の発色助剤等と共に、サンドミル等により水溶性高分子と共に固体分散して用いることもできるが、適当な乳化助剤と共に乳化物にして用いることが特に好ましい。

好ましい水溶性高分子としては、マイクロカプセルを調整する時に用いられる水溶性高分子が挙げられる(例えば、特開昭 59-190886 号参照)。

この場合、水溶性高分子溶液に対してカプラー、塩基性物質、発色助剤はそれぞれ 5~40 重量%になるように投入される。

分散されたあるいは乳化された粒子サイズは 10 μ m 以下であることが好ましい。

【0086】

本発明の記録材料には、定着後の地肌部の黄変を軽減する目的で、光重合性組成物等に用いられる遊離基発生剤(光照射により遊離基を発生する化合物)を加えることができる。

このような遊離基発生剤としては、芳香族ケトン類、キノン類、ベンゾイン、ベンゾインエーテル類、アゾ化合物、有機ジスルフィド類、アシルオキシムエステル類などが挙げられる。

添加する量は、ジアゾ化合物 1 重量部に対して、遊離基発生剤を 0.01~5 重量部とすることが好ましい。

【0087】

また同様に黄変を軽減する目的で、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物(以下、ビニルモノマーと呼ぶ)を用いることもできる。

In addition, it is possible also in protective layer to add or to exist, or.

[0084]

It is not necessary to add these antioxidant to same layer.

Furthermore when multiple it uses combining these antioxidant, like the anilines, alkoxy benzene, hindered phenols, hindered amine and hydroquinone derivative, phosphorus compound, sulfur compound classification it does in structural, mutually combining those of different structure plural good and same ones also it is possible to combine.

[0085]

coupler which is used for this invention can also use with water soluble polymer the solid dispersion doing basic substance, other coloration auxiliary agent etc and also, with the sand mill, etc, but especially it is desirable to use in emulsion with suitable emulsification auxiliary agent.

As desirable water soluble polymer, when adjusting microcapsule, you can list the water soluble polymer which is used (for example Japan Unexamined Patent Publication Showa 59-190886 number reference).

In case of this, coupler, basic substance, coloration auxiliary agent in order respectively to become 5 - 40 weight %, is thrown vis-a-vis water soluble polymer solution.

Was dispersed or as for particle size which is emulsified being 10 μ m or less is desirable.

[0086]

In recording material of this invention, with objective which lightens yellowing of background part of after fixation, it is possible to add free group generating agent (compound which generates free radical due to illumination) which is used for photopolymerizable composition etc.

aromatic ketones, quinones, benzoin, benzoin ethers, azo compound, organic disulfide and acyloxime esters etc are listed as free group generating agent a this way.

As for quantity which it adds, it is desirable to designate the free group generating agent as 0.01 - 5 parts by weight, vis-a-vis diazo compound 1 part by weight.

[0087]

In addition with objective which lightens yellowing in same way, it is possible also to use polymerizable compound (Below, it calls vinyl monomer) which possesses ethylenically unsaturated bond.

ビニルモノマーとは、その化学構造中に少なくとも 1 個のエチレン性不飽和結合(ビニル基、ビニリデン基等)を有する化合物であって、モノマーやプレポリマーの化学形態をもつものである。

それらの例としては、不飽和カルボン酸及びその塩、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコールとのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミンとのアミド化合物が挙げられる。

【0088】

ビニルモノマーはジアゾ化合物 1 重量部に対して 0.2~20 重量部の割合で用いることが好ましい。

前記遊離基発生剤やビニルモノマーは、ジアゾ化合物と共にマイクロカプセル中に含有させて用いることもできる。

本発明では以上の素材の他に酸安定剤としてクエン酸、酒石酸、シュウ酸、ホウ酸、リン酸、ピロリン酸等を添加することができる。

【0089】

本発明の記録材料は、ジアゾ化合物を含有したマイクロカプセル、カプラー、及び有機塩基、その他の添加物を勧誘した塗布液を調整し、紙や合成樹脂フィルム等の支持体の上にバー塗布、ブレード塗布、エアナイフ塗布、グラビア塗布、ロールコーティング塗布、スプレー塗布、ディップ塗布、カーテン塗布等の塗布方法により塗布乾燥して、固型分 2.5~30g/m² の感熱層を設けることが好ましい。

本発明の記録材料においては、マイクロカプセル、カプラー、塩基などが同一層に含まれていても良いが、別層に含まれるような積層型の構成をとることもできる。

また、支持体の上に特願昭 59-177669 号明細書等に記載されているような中間層を設けた後、感熱層を塗布することもできる。

【0090】

本発明の支持体としては、通常之感圧紙や感熱紙、乾式や湿式のジアゾ複写紙などに用いられる紙支持体はいずれも使用することができる。他、アルキルケテンダイマー等の中性サイジング剤によりサイジングされた、pH が 5~9 の中性紙(特願昭 55-14281 号記載のもの)、特開昭 57-116687 号記載されたステキヒトサイズ度とメートル坪量との関係を満たし、かつベック平滑度が 90 秒以上の紙、特開昭 58-136492 号に記載された光学的表面粗さが 8 μm 以下で、かつ

vinyl monomer with compound which possesses ethylenically unsaturated bond (vinyl group, vinylidene group etc) of at least one in chemical structure, is something which has chemical form of monomer and the prepolymer.

As those examples, you can list of unsaturated carboxylic acid and its salt, unsaturated carboxylic acid and of aliphatic polyhydric alcohol the amide compound of ester, unsaturated carboxylic acid and aliphatic polyvalent amine.

[0088]

As for vinyl monomer it is desirable to use at ratio of 0.2 - 20 parts by weight, vis-a-vis diazo compound 1 part by weight.

Aforementioned free group generating agent and vinyl monomer can also use, with diazo compound containing in microcapsule.

With this invention citric acid, tartaric acid, oxalic acid, boric acid, phosphoric acid, pyrophosphoric acid etc can be added to other than material above as acid stabilizer.

[0089]

recording material of this invention adjusts coating solution which induces microcapsule, coupler, and organic base, other additive which contain diazo compound, coating and drying does on the paper and synthetic resin film or other support with bar application, blade application, air knife application, gravure coating, roll coating application, spray application, dip coating, curtain coating or other application method, it is desirable to provide the heat sensitive layer of solids content 2.5~30g/m².

Regarding recording material of this invention, microcapsule, coupler, base etc is good being included by same layer, but, it can also take configuration of kind of laminated type which is included in separate layer.

In addition, after providing kind of intermediate layer which on support is stated in Japan Patent Application Sho 59-177669 specification etc, application heat sensitive layer also it is possible to do.

[0090]

As support of this invention, paper support which is used for conventional pressure-sensitive paper and heat sensitive paper, dry type and diazo duplicating paper etc of wet type in each case sizing was done besides you can use, by alkyl ketene dimer or other neutral sizing, pH neutral paper 5 - 9 (Those which are stated in Japan Patent Application Sho 55-14281 number.), the Japan Unexamined Patent Publication Showa 57-116687 number satisfies relationship between Stockigt sizing degree and the meter weight which are stated, optical surface roughness where at same time Bekk smoothness

厚みが30~150 μ の紙、特開昭 58-69091 号に記載されている密度 0.9g/cm³ 以下でかつ光学的接触率が 15%以上の紙、特開昭 58-69097 号に記載されたカナダ標準濾水度(JIS P8121)で 400cc 以上に叩解処理されたパルプより抄造してなる塗布液のしみこみを防止した紙、特開昭 58-65695 号に記載のヤンキーマシンにより抄造された原紙の光沢面を塗布面とし発色濃度及び解像力を改良した紙。

特開昭 59-35985 号に記載された原紙にコロナ放電処理を施し、塗布適性を改良した紙なども用いることができる。

【0091】

また本発明で支持体として使用される合成樹脂フィルムは、現像過程での加熱に対しても変形せず、寸法安定性を有する公知の材料の中から任意に選択することができる。

このようなフィルムとしては、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のポリエステルフィルム、三酢酸セルロースフィルム等のセルロース誘導体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレン等のポリオレフィンフィルム等が挙げられる。

これらは、単体であるいは貼り合わせて用いることができる。

支持体の厚みとしては、20~250 μ m のものが用いられる。

【0092】

本発明においては、必要に応じて、感熱記録層上にサーマルヘッドで印字する際の、スティッキングやヘッド汚れ等を防止したり記録材料に耐水性を付与する目的で、感熱記録層上に、ポリビニルアルコール等を主成分とし、各種の顔料や離型剤等を添加した保護層(以下単に保護層と呼ぶ)を、感熱記録層上に更に設けることが好ましい。

【0093】

is stated in paper, Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-136492 number of 90 second or more being 8;mu m or less, At same time below density 0.9g/cm³ where thickness is stated in the paper, Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-69091 number of 30 - 150;mu and with Canadian Standard Freeness (JIS P8121) where optical contact ratio is stated in paper, Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-69097 number of 15% or more in 400 cc or larger paper manufacture doing from pulp which milling treatment is done, in yankee machine which it states in paper, Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-65695 number which prevents smearing of the coating solution which becomes depending paper manufacture paper. which designates glossy surface of stock which is done as the coated surface and improves coloration density and resolving power

It administers corona treatment to stock which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 59-35985 number, it can use also paper etc which improves applicability.

【0091】

In addition with developing process vis-a-vis heating it cannot deform the synthetic resin film which is used as support, with this invention, from midst of material of public knowledge which possesses dimensional stability it can select in the option.

You can list polyethylene terephthalate or polybutylene terephthalate or other polyester film, cellulose triacetate film or other cellulose derivative film, polystyrene film, polypropylene film, polyethylene or other polyolefin film etc as film a this way.

Or pasting together with unit, you can use these.

As thickness of support, it can use those of 20 - 250;mu m.

【0092】

Regarding to this invention, when on according to need, heat sensitive recording layer printing with thermal head, with objective which prevents sticking and head fouling and/or etc grants water resistance to recording material, on heat sensitive recording layer, polyvinyl alcohol etc is designated as main component, protective layer (Below it calls protective layer simply) which adds various pigment and the mold release etc, furthermore it is desirable on thermal recording to provide.

【0093】

このようにして得られる本発明のジアゾ感熱記録材料の記録面にサーマルヘッド等で加熱すると、ポリウレアあるいはポリウレタンのカプセル壁が軟化し、カプセル外のカプラーと塩基化合物がカプセル内に進入して発色する。

記録後は、ジアゾ化合物の吸収波長の光と照射することにより、ジアゾ化合物が分解してカプラーとの反応性を失うため、画像の定着が行なわれる。

【0094】

定着用光源としては、種々の蛍光灯、キセノンランプ、水銀灯などが用いられる。

この発行スペクトルは、記録材料で用いたジアゾ化合物の吸収スペクトルとほぼ一致していることが、効率良く光定着させることができるので好ましい。

また、本発明の感熱記録材料は、原稿を用いて露光し、画像形成部以外のジアゾ化合物を分解して潜像を形成させた後、記録材料を加熱して現像し、画像を得ることができる。

【0095】

本発明のジアゾ感熱記録材料は多色の感熱記録材料とすることもできる。

この多色感熱記録材料(感光感熱記録材料)については、特開平 4-135787 号公報、同 4-144784 号公報、同 4-144785 号公報、同 4-194842 号公報、同 4-247447 号公報、同 4-247448 号公報、同 4-340540 号公報、同 4-340541 号、同 5-34860 号等に記載されている。

具体的には異なる色相に発色する感熱記録層を積層することにより得ることができる。

層構成としては特に限定されるものではないが、特に感光波長が異なる 2 種のジアゾ化合物をそれぞれのジアゾ化合物と熱時反応して異なった色相に発色するカプラーを組み合わせた感熱記録層 2 層(B 層、C 層)と、電子供与性無色染料と電子受容性化合物とを組み合わせた感熱記録層とを積層した多色感熱記録材料が好ましい。

すなわち、支持体上に電子供与性無色染料と電子受容性化合物を含む第 1 の感熱記録層(A 層)、極大吸収波長 $360\text{nm} \pm 20\text{nm}$ であるジアゾ化合物と該ジアゾ化合物と熱時反応して呈色するカプラーを含有する第 2 の感熱記録層(B 層)、

When it heats to recording surface of diazo thermal recording material of this invention which is acquired this way with thermal head etc, capsule wall of polyurea or polyurethane softens, coupler and base compound outside capsule penetrate into the capsule and color.

As for postrecording, diazo compound disassembling light of absorption wavelength of the diazo compound by irradiating, in order to lose reactivity of coupler, fixation of image is done.

[0094]

As fixing light source, it can use various fluorescent tube, xenon lamp, mercury lamp etc.

Because almost to agree with absorption spectrum of diazo compound which is used with recording material, photofixing it is possible this issue spectrum, efficiently it is desirable.

In addition, it can expose thermal recording material of this invention, making use of the original, can disassemble diazo compound other than image forming section and afterforming, heating recording material, it can develop latent image, can acquire the image.

[0095]

diazo thermal recording material of this invention can also make thermal recording material of multicolor.

Concerning this multicolor heat sensitive recording material (photothermal recording material), in Japan Unexamined Patent Publication Hei 4- 135787 disclosure, same 4 - 144784 disclosure, same 4 - 144785 disclosure, same 4 - 194842 disclosure, same 4 - 247447 disclosure, same 4 - 247448 disclosure, same 4 - 340540 disclosure, same 4 - 340541, same 5 - 34860 etc it is stated.

It can acquire concretely by laminating heat sensitive recording layer which is colored to different hue.

As layer configuration it is not something which especially is limited. Especially photosensitive wavelength diazo compound of different 2 kinds at time of the respective diazo compound and heat reacting, heat sensitive recording layer 2 layers which combines coupler which it colors to hue which differs (B layer, C layer) with, multicolor heat sensitive recording material which laminates heat sensitive recording layer which combines electron donating colorless dye and electron accepting compound is desirable.

first heat sensitive recording layer which includes electron donating colorless dye and electron accepting compound on namely, support (A. layer), at time of diazo compound and said diazo compound and heat which are a maximum absorption wavelength $360\text{nm} \pm 20\text{nm}$ reacting, second heat

極大吸収波長 $400 \pm 20\text{nm}$ であるジアゾ化合物と該ジアゾ化合物と熱時反応して呈色するカプラーを含有する第 3 の感熱記録層(C 層)とするものである。

この例において、各感熱記録層の発色色相を減色混合における 3 原色、イエロー、マゼンタ、シアンとなるように選んでおけば、フルカラーの画像記録が可能となる。

【0096】

この多色感熱記録材料の記録方法は、まず第 3 の感熱記録層(C 層)を加熱し、該層に含まれるジアゾ化合物とカプラーとを発色させる。

次に $400 \pm 20\text{nm}$ の光を照射して C 層中に含まれている未反応のジアゾ化合物を分解させたのち、第 2 の感熱記録層(B 層)が発色するに十分な熱を与え、該層に含まれているジアゾ化合物とカプラーとを発色させる。

このとき C 層も同時に強く加熱されるが、すでにジアゾ化合物は分解しており発色能力が失われているので発色しない。

さらに $360 \pm 20\text{nm}$ の光を照射して B 層に含まれているジアゾ化合物を分解して、最後に第 1 の感熱記録層(A 層)が発色する十分な熱を与えて発色させる。

このとき C 層、B 層の感熱記録層も同時に強く加熱されるが、すでにジアゾ化合物は分解しており発色能力が失われているので発色しない。

本発明の感熱記録材料は上記のような多色感熱記録材料とすることが好ましい。

【0097】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれらによって制限されるものではない。

【実施例 1】

(1)記録紙の作製

(ジアゾ化合物含有カプセル液 A の調製):酢酸エチル 19 部に下記式で表されるジアゾ化合物 2.8 部、トリクレシルフォスフェート 10 部を添加し

sensitive recording layer which contains coupler which coloration it does(B layer), at time of diazo compound and said diazo compound and heat which are a maximum absorption wavelength $400 \pm 20\text{nm}$ reacting, heat sensitive recording layer of third which contains coupler which coloration is done (C layer) with it is something which is done.

In this example, in order to become 3 primary colors , yellow , magenta , cyanide in developed hue of each heat sensitive recording layer color reduction mixing, if it chooses, image recording of full color becomes possible.

【0096】

recording method of this multicolor heat sensitive recording material heats heat sensitive recording layer (C layer) of third first, colors diazo compound and coupler which are included in said layer .

$400 \pm 20\text{nm}$ irradiating light of 20 nm next, after disassembling unreacted diazo compound which is included in C layer , second heat sensitive recording layer (B layer) colors to give sufficient heat, diazo compound and coupler which are included in said layer are colored.

At time of this also C layer is heated simultaneously strongly, but we to have already disassembled diazo compound , because coloring ability power is lost, it does not color.

Furthermore $360 \pm 20\text{nm}$ irradiating light of 20 nm , disassembling diazo compound which is included in B layer , giving sufficient heat which first heat sensitive recording layer (A layer) colors lastly, it colors.

At time of this also heat sensitive recording layer of C layer , B layer is heated simultaneously strongly, but we to have already disassembled the diazo compound , because coloring ability power is lost, it does not color.

thermal recording material of this invention as description above making multicolor heat sensitive recording material is desirable.

【0097】

[Working Example(s)]

Below, this invention furthermore is detailed with Working Example , but this invention is not something which is restricted with these.

[Working Example 1]

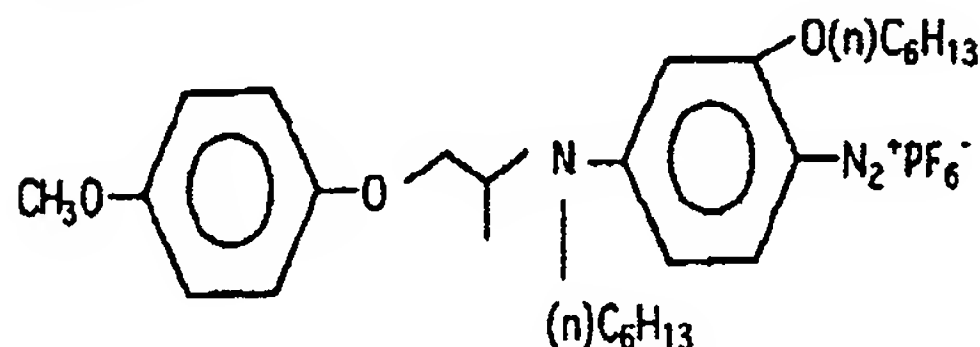
Production of (1) recording paper

Adding [diazo] compound 2.8 part , tricresyl phosphate 10 part which in (Manufacturing diazo compound-containing capsule liquid A):ethylacetate 19 section is displayed

て均一に混合した。

次いでこの混合液に壁剤としてタケネート D-110N(武田薬品工業製)7.6部を加えて均一に混合し、I液を得た。

【化 31】



次に、このI液にフタル化ゼラチンの8重量%水溶液46.1部、水17.5部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダの10%水溶液2部を加え、40 deg C、10000r.p.m.で10分間乳化分散した。

得られた乳化物に水20部を加えて均一化した後、攪拌しながら40 deg Cで3時間カプセル化反応を行わせてカプセル液Aを得た。

カプセルの粒径は0.35 μ mであった。

【0098】

(カプラー乳化分散液Bの調製):酢酸エチル13.1部に明細書中で具体例として記載した化合物7-N-(n-オクタデシル)-N-(2-エチルヘキシル)アミノカルボニルメチルオキシ-4-ヒドロキシクマリン3.0部、1,1-(p-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサンを5.0部、本発明のクロマン誘導体(B-3)2.5部、4,4'-(n-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノールを5.0部、トリフェニルグアニジン5.0部、トリクレジルフォスフェート0.61部、マレイン酸ジエチルエステル0.28部を溶かしII液を得た。

次に、石灰処理ゼラチンの15重量%水溶液61部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ10%水溶液9部、水55部を40 deg Cで均一に混合した中にII液を添加しホモジナイザーを用いて40 deg C、10000r.p.m.で10分間乳化分散した。

得られた乳化物を40 deg Cで2時間攪拌して酢酸エチルを除いた後、揮散した酢酸エチルと水の重量を加水により補い、カプラー/塩基乳化液Bを得た。

【0099】

[塗布液Cの調液]:カプセル液A6部、水4.4部、石灰処理ゼラチンの15重量%水溶液1.9部を40 deg Cで均一に混合した後、カプラー/塩基

withbelow-mentioned formula, it mixed to uniform .

Next, it mixed to uniform in this mixed solution Takenate D-110 N (Takeda Chemical Industries Ltd. (DB 69-053-8228) make) including 7.6 part as wall agent , acquired Iliquid .

[Chemical Formula 31]

Next, 10 min emulsification it made this Iliquid with 40 deg C, 10000rpm including 10% aqueous solution 2 part of 8 weight %aqueous solution 46.1 part , water 17.5 part , sodium dodecyl benzene sulfonate of phthalated gelatin .

While homogenization after doing, agitating to emulsion which it acquiresincluding water 20 section making 3 hours capsule forming reaction do with 40 deg C, itacquired capsule liquid A.

particle diameter of capsule was 0.35;mu m .

[0098]

In (Manufacturing coupler emulsion liquid B):ethylacetate 13.1 part compound 7-N- which it states as embodiment (n-octadecyl) -N- the(2 -ethylhexyl) amino carbonyl methyl oxy -4- hydroxycoumarin 3.0 part , 1, 1- (p- hydroxyphenyl) - 2 -ethyl hexane chroman derivative of 5.0 part , this invention (B-3) 2.5 part , 4, 4' - (n- phenylene diisopropylidene) biphenol 5.0 part , triphenyl guanidine 5.0 part , tricresyl phosphate 0.61 sections and diethyl maleate ester 0.28 section were melted in specification and Iliquid was acquired.

Next, 15 weight %aqueous solution 61 sections and sodium dodecyl benzene sulfonate 10%aqueous solution 9 part , water 55 section of lime-treated gelatin while mixing to uniform with 40 deg C, it added Iliquid and 10 min emulsification it did with 40 deg C, 10000rpm making use of homogenizer .

2 hours agitating emulsion which it acquires with 40 deg C, afterexcluding ethylacetate , it supplied weight of ethylacetate and waterwhich volatilization are done with water addition , acquired coupler /base emulsion B.

[0099]

15 weight %aqueous solution 1.9 part of {solution preparation of coating solution C }:capsule liquid A6 part , water 4.4 part , lime-treated gelatin after mixing to uniform with 40 deg

乳化液 B8.3 部を添加し、均一に混合し、感熱記録層塗布液 C を得た。

〔保護層塗布液 D の調液〕:ポリビニルアルコール(重合度 1700、鹸化度 88%)10%水溶液 32 部、水 36 部を均一に混合し、保護層塗布液 D を得た。

【0100】

〔塗布〕:上質紙にポリエチレンをラミネートした印刷紙用支持体上に、ワイヤーバーで感熱記録層塗布液 C、保護層塗布液 D の順に、順次塗布と 50 deg C での乾燥を行い、目的のジアゾ感熱記録材料を得た。

固形分としての塗布量は、各々 6.4g/m^2 、 1.05g/m^2 であった。

(2)画像記録

【0101】

(熱記録):京セラ株式会社製サーマルヘッド(KST 型)を用い、単位面積あたりの記録エネルギーが $0\sim 40\text{mJ/mm}^2$ となるようにサーマルヘッドに対する印加電力及びパルス幅を決めジアゾ感熱記録層に熱印字し、画像を得た。

(光定着):熱記録後の試料に、発光中心波長が 365nm、出力 40W の紫外線ランプを用いて 15 秒間全面光照射した。

【0102】

(3)記録紙の耐光性試験

画像記録した試料を 32000LUX の蛍光灯耐光性試験機で 72 時間連続で光照射し画像部及び地肌部の耐光性試験を行った。

光照射前の画像部の濃度を M_0 、光照射後の画像部の濃度を M_1 をそれぞれマクベス濃度計で測定した。

画像部の光堅牢性を、光照射前の画像の残存率[残存率 $= (M_1 / M_0) \times 100\%$]を目安として示した。

残存率が大きい程、光堅牢性が優れていることを示す。

光照射前の非画像部のイエロー濃度を Y_0 、光照射後の非画像部のイエロー濃度を Y_1 をそれ

C, it added coupler /base emulsion B8.3 part, mixed to uniform, acquired the heat sensitive recording layer coating solution C.

{solution preparation of protective layer coating solution D } :polyvinyl alcohol (degree of polymerization 1700, degree of saponification 88%) 10% aqueous solution 32 section and water 36 section were mixed to uniform, protective layer coating solution D was acquired.

[0100]

On support for printing paper which laminates polyethylene in {application } :high quality paper, in order of heat sensitive recording layer coating solution C, protective layer coating solution D, it dried with sequential application and 50 deg C with the wire bar, acquired diazo thermal recording material of objective.

coating amount as solid component was each 6.4g/m^2 , 1.05g/m^2 .

(2) image recording

[0101]

(thermal recording):Kyocera Corporation (DB 69-055-7624) make making use of thermal head (KST type), in order for the recording energy of per unit surface area to become 0 - 40 mJ /mm², it decided applied power and pulse width for thermal head and thermal printing did in diazo heat sensitive recording layer, acquired the image.

In specimen after (photofixing):thermal recording, emitted light center wavelength 15 second entire surface illumination it did making use of ultraviolet lamp of 365 nm, output 40 W.

[0102]

light resistance test of (3) recording paper

With fluorescent tube light resistance tester of 32000 LUX illumination it did specimen which the image recording is done with 72 hour continuations and tested image part and the background part light resistance.

concentration of image part before illumination concentration of image part after M_0 , illumination M_1 was measured respectively with MacBeth densitometer.

light fastness of image part, it showed residue ratio {residue ratio = $(M_1 / M_0) \times 100\%$ } of image before the illumination as criterion.

Fact that extent and light fastness where residue ratio is large are superior is shown.

yellow concentration of nonimage part before illumination yellow concentration of nonimage part after Y_0 , Y_1 were

ぞれマクベス濃度計で測定した。

非画像部の光堅牢性を、光照射後の非画像部のイエロー濃度変化($Y_1 - Y_0$)を目安として示した。

この値が小さい程、非画像部の光堅牢性が優れていることを示す。

画像濃度測定はマクベス濃度計にて初期の反射濃度が約 1.1 の濃度変化を調べた。

【0103】

(生保存性の比較試験)生保存性の試験は、室温保存したジアゾ感熱記録シートと、60 deg C で 30%RH の条件下に 72 時間強制保存したジアゾ感熱記録シートの、熱板による発色濃度及び地肌濃度の差を測定して比較した。

着色濃度の変化は、マクベス反射濃度計により測定した。

【0104】

【実施例 2~22】実施例 1 で用いたジアゾ化合物、カプラー、クロマン誘導体を、それぞれ下記表 1 に示した化合物に代えた他は実施例 1 と同様な操作を行い、記録紙の耐光性試験を行った。

【0105】

【比較例 1~4】実施例 1 及び 17 で用いたクロマン誘導体(B-3)の代わりに、下記式で表されるクロマン系化合物 A、B を用いてカプラー乳化分散液を得た他は実施例 1 と同様な操作を行い、記録紙の耐光性試験を行った。

下記表 1 に結果を示す。

【0106】

【化 32】

illumination Y_{1} was measured respectively with MacBeth densitometer .

light fastness of nonimage part , it showed yellow concentration change ($Y_{1} - Y_{0}$) of nonimage part after the illumination as criterion .

When this value is small, fact that light fastness of nonimage part issuperior is shown.

As for image density measurement reflected intensity of initial stage inspected approximately 1.1 concentration change with MacBeth densitometer .

[0103]

room temperature with diazo heat sensitive recording sheet and 60 deg C which are retained under the condition of 30% RH measuring difference of coloration density and the background density , with hot plate of diazo heat sensitive recording sheet which 72 hour accelerated storage is done, itcompared test of (comparative test of fresh storage property) fresh storage property .

It measured change of color depth , due to Macbeth reflecting densitometer .

[0104]

Besides it replaces to compound which shows diazo compound , coupler , chroman derivative which is usedwith {Working Example 2 ~22 } Working Example 1, in respective below-mentioned Table 1 it did theoperation of being similar to Working Example 1, tested recording paper light resistance .

[0105]

In {Comparative Example 1~4 } Working Example 1 and place of chroman derivative (B-3) which is used with 17,besides coupler emulsion liquid is acquired making use of chroman compound A, B which isdisplayed with below-mentioned formula it did operation of beingsimilar to Working Example 1, tested recording paper light resistance .

Result is shown in below-mentioned Table 1 .

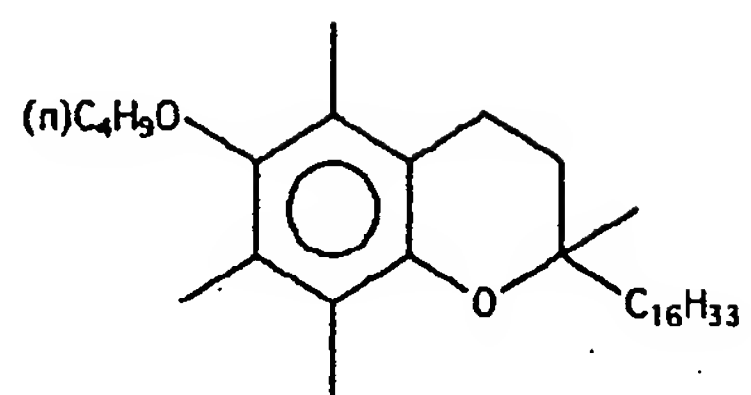
[0106]

[Chemical Formula 32]

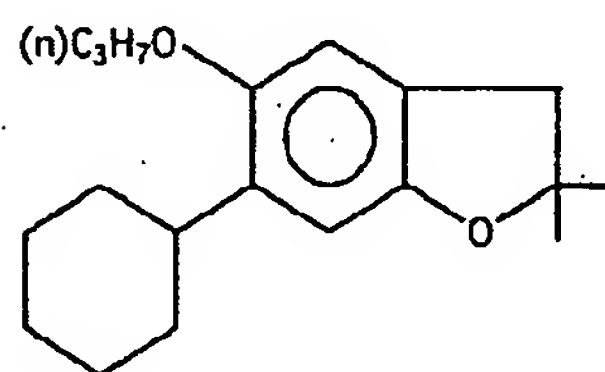
JP1997301969A

1997-11-25

化合物 A



化合物 B



【0107】

【表 1】

[0107]

[Table 1]

実施例	ジアゾ化合物	カップラー	クロマン誘導体	画像部残存率	非画像部濃度変化	照射前非画像部濃度
実施例 1	A-1	C-3	B-3	85	+0.01	0.10
実施例 2	"	"	B-2	84	"	0.10
実施例 3	"	"	B-1	83	"	"
実施例 4	"	"	B-8	83	+0.02	"
実施例 5	"	"	B-11	83	"	0.12
実施例 6	"	"	B-5	80	+0.01	0.11
実施例 7	"	"	B-16	80	"	"
実施例 8	"	"	B-17	78	+0.02	0.12
実施例 9	"	"	B-21	80	+0.01	"
実施例 10	"	"	B-22	79	"	"
実施例 11	A-2	C-3	B-3	83	"	0.10
実施例 12	A-3	"	"	82	"	0.11
実施例 13	A-4	"	"	83	"	"
実施例 14	A-1	C-1	"	85	"	"
実施例 15	"	C-2	"	85	"	"
実施例 16	"	C-4	"	85	"	"
実施例 17	A-6	C-6	B-3	84	+0.02	0.10
実施例 18	"	"	B-8	82	+0.01	0.11
実施例 19	"	"	B-21	83	"	"
実施例 20	A-5	C-6	B-3	84	"	"
実施例 21	A-7	"	"	83	+0.02	"
実施例 22	A-6	C-5	"	85	"	"
比較例 1	A-1	C-3	A	85	+0.03	0.15
比較例 2	A-1	C-3	B	66	+0.04	0.16
比較例 3	A-6	C-6	A	66	+0.04	0.15
比較例 4	"	"	B	65	+0.04	0.16

[0108]

次に、本発明のクロマン誘導体に含まれる官能基と同種の官能基を含むジアゾ化合物についての実施例を以下に示す。

[実施例 23~25] 実施例 1 で用いたジアゾ化合物、カップラーを、それぞれ下記表 2 に示した化合物に代えた他は実施例 1 と同様な操作を行い、記録紙の耐光性試験を行った。

[0109]

ここで、比較の意味で、実施例 1~22 で用いたもののうち、前記実施例 23~25 と同じ、クロマン誘

[0108]

Next, Working Example concerning functional group which is included in chroman derivative of this invention and diazo compound which includes functional group of same kind is shown below.

Besides it replaces to compound which shows diazo compound, coupler which is used with {Working Example 23~25} Working Example 1, in respective below-mentioned Table 2 it did the operation of being similar to Working Example 1, tested recording paper light resistance.

[0109]

Here, in sense of comparison, among those which are used with the Working Example 1~22, same as aforementioned

導体とカップラーの組み合わせを有し、ジアゾ化合物のみが、クロマン誘導体に含まれる官能基と同種の官能基を含まない組み合わせである前記実施例 15、1 及び 20 の記録紙の耐光性試験の結果を下記表 2 に併記した。

Working Example 2 3~25, it possessed the combination of chroman derivative and coupler, only diazo compound, inscribed result of light resistance test of recording paper of aforementioned Working Example 15, 1 and 2 0 which is a functional group which is included in chroman derivative and a combination which does not include functional group of same kind to below-mentioned Table 2.

[0110]

[0110]

【表 2】

[Table 2]

実施例	ジアゾ化合物	カップラー	クロマン誘導体	画像部残存率	非画像部濃度変化	光照射前非画像部濃度
実施例23	A-8	C-2	B- 3	9 5	+0. 0 1	0. 0 9
実施例24	"	C-3	"	9 4	"	"
実施例25	A-9	C-6	"	9 5	"	"
実施例15	A-1	C-2	B- 3	8 5	+0. 0 1	0. 1 1
実施例 1	"	C-3	"	8 5	"	0. 1 0
実施例20	A-5	C-6	"	8 4	"	0. 1 1

[0111]

[0111]

これらの結果から、本発明のクロマン系化合物を用いた感熱記録材料が、画像部、非画像部の光堅牢性に優れていること、実施例 23~25 の如くジアゾ化合物が本発明のクロマン系化合物と同じ官能基を有している場合に、さらに光堅牢性が向上することが実証された。

From these results, thermal recording material which uses chroman compound of this invention, is superior in light fastness of image part, nonimage part, as though it is a Working Example 2 3~25, when diazo compound it has possessed same functional group as chroman compound of the this invention, furthermore light fastness improving was proven.

[0112]

[0112]

【実施例 26】

[Working Example 2 6]

以下に、イエロー、マゼンタ及びシアンの 3 色を独立に熱記録し、フルカラーの画像を再現することのできる本発明における多層多色感熱記録材料の作製例を示す。

Below, 3 colors of yellow, magenta and cyan thermal recording are done in independence, the image of full color production example of multilayer multicolor heat sensitive recording material in this invention which reproduction can do is shown.

(1)シアン感熱発色層(A 層)用塗布液の調製

(1) cyanide heat sensitive coloration layer (A layer) manufacturing business coating solution

(電子供与性無色染料を含有するカプセル液の調製)

(Manufacturing capsule liquid which contains electron donating colorless dye)

1.A 層-1

1.A layer -1

電子供与性無色染料の 3-(o-メチル-p-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド 3 部を酢酸エチル 20 部に溶解させた後、これにジイソプロピルナフタレン(高沸点溶媒 20 部を添加し、加熱して均一に混合した。得られた溶液に、キシリレンジイソシ

3-(o-methyl-p-diethyl amino phenyl)-3-(1-ethyl-2-methyl indole-3-yl)-4-aza phthalide 3 part in ethylacetate 20 section of electron donating colorless dye after melting, in this diisopropyl naphthalene (It added high boiling solvent 20 section, heated and mixed to uniform. In solution which it acquires, 1-to-3 adduct of xylylene diisocyanate

アナート/トリメチロールプロパンの1対3の付加物(タケネート D-110N:商品名、武田薬品工業製)20部を添加して均一に攪拌し、電子供与性無色染料の溶液を調製した。2.A層-2フタル化ゼラチン6%の水溶液54部中に、ドデシルスルホン酸ナトリウム2重量%の水溶液2部を添加して調製した液に、上記の電子供与性無色染料の溶液を加え、ホモジナイザーを用いて乳化分散し、乳化分散液を得た。得られた乳化分散液に水68部を加え、混合して均一にした後、該混合液を攪拌しながら50 deg Cに加熱し、マイクロカプセルの平均粒子径が1.6 μ mとなるようにカプセル化反応を3時間行わせてカプセル液を得た。)

[0113]

(電子受容性化合物乳化分散液の調製)電子受容性化合物であるビスフェノールPをポリビニルアルコール4%水溶液150部中に加えた後、ボールミルにて24時間分散して分散液を作製し、フタル化ゼラチン15%の水溶液45部及びドデシルスルホン酸ナトリウム10%の水溶液5部を混合した溶液に投入し、ホモジナイザーを使用して10分間乳化し、乳化分散液を得た。

(塗布液の調製)電子供与性無色染料を含有するカプセル液と電子受容性化合物乳化分散液とを、重量比で1対4となるように混合して塗布液を得た。

[0114]

(2)マゼンタ感熱発色層(B層)用塗布液の調製

(ジアゾ化合物を含有するカプセル液の調製)実施例24で用いたシアゾニウム塩化合物(A-8)(365nmの波長の光で分解)2.0部を、酢酸エチル20部に溶解した後、更にジイソプロピルナフタレン20部を添加し、加熱して均一に混合した。

得られた溶液にタケネート D-110N(カプセル壁剤)15部を添加し、均一に混合してジアゾ化合物の溶液を得た。

得られたジアゾ化合物の溶液を、ポリビニルアルコール(重合度1700でケン化度88%のもの)6%の水溶液54部と、ドデシルスルホン酸ナトリウム2%の水溶液2部を混合した溶液に添加し、ホモジナイザーを使用して乳化分散した。

得られた乳化分散液に水68部を加えて均一に

/trimethylolpropane (Takenate D-110 N:tradename, Takeda Chemical Industries Ltd. (DB 69-053-8228) make) adding 20 sections, it agitated to uniform, manufactured solution of electron donating colorless dye. Adding aqueous solution 2 part of dodecyl sodium sulfonate 2 wt% in aqueous solution 54 section of 2.A layer -2phthalated gelatin 6%, to the liquid which it manufactures, emulsification it did including solution of above-mentioned electron donating colorless dye, making use of homogenizer, acquired the emulsification liquid. Mixing including water 68 section, after making uniform, while agitating said mixed solution, it heated to 50 deg C, in order for average particle diameter of microcapsule to become 1.6 μ m, 3 hours making capsule forming reaction emulsification liquid do which it acquires, it acquired capsule liquid.)

[0113]

After adding bisphenol P which is a (Manufacturing electron accepting compound emulsification liquid) electron accepting compound in polyvinyl alcohol 4% aqueous solution 150 section, 24 hours dispersing with ball mill, it produced dispersion, it threw to aqueous solution 45 section of phthalated gelatin 15%, and solution which mixes aqueous solution 5 part of dodecyl sodium sulfonate 10% used homogenizer and 10 min emulsified, acquired emulsification liquid.

In order capsule liquid and electron accepting compound emulsification liquid which contain (Manufacturing coating solution) electron donating colorless dye, 1-to-4 to become with weight ratio, mixing, it acquired coating solution.

[0114]

(2) magenta heat sensitive coloration layer (B layer) manufacturing business coating solution

diazonium salt compound which is used with (Manufacturing capsule liquid which contains diazo compound) Working Example 24 (A-8) (It disassembles with light of wavelength of 365 nm) after melting 2.0 part, in ethylacetate 20 section, furthermore it added diisopropyl naphthalene 20 section, heated and mixed to uniform.

Takenate D-110 N (capsule wall agent) it added 15 sections in solution which it acquires, mixed to uniform and acquired solution of diazo compound.

polyvinyl alcohol (With degree of polymerization 1700 those of degree of saponification 88%.) it added solution of diazo compound which it acquires, to 6% aqueous solution 54 section and solution which mixes aqueous solution 2 part of sodium dodecylsulfonate 2%, used homogenizer and emulsification did.

While mixing to uniform in emulsification liquid which it

混合し、攪拌しながら 40 deg C に加熱し、カプセルの平均粒子径が $1.1 \mu\text{m}$ となるように 3 時間カプセル化反応を行わせてカプセル液を得た。

(カプラー乳化分散液の調製) 実施例 24 に使用したカプラーである 7-N-(n-オクタデシル)-N-(2-エチルヘキシル)アミノカルボニルメチルオキシ-4-ヒドロキシクマリン(C-3)2 部、クロマン誘導体(B-3)1.7 部、1,2,3-トリフェニルグアニジン2 部、トリクレジルホスフェート0.3 部及びマレイン酸ジエチル 0.1 部を、酢酸エチル 10 部中に溶解した。

得られた溶液を、ゼラチン 6 重量%の水溶液 50g とドテシルスルホン酸ナトリウム 2%の水溶液 2g を混合した水溶液中に投入した後、ホモジナイザーを用いて 10 分間乳化し、乳化分散液を得た。

(塗布液の調製) ジアゾ化合物を含有するカプセル液とカプラー乳化分散液を重量比で 2 対 3 となるように混合して、塗布液を得た。

[0115]

(3)イエロー感熱発色層(C 層)用塗布液の調製

(ジアゾ化合物を含有するカプセル液の調製) 実施例 20 に用いた 2,5-ジブトキシ-4-トリルチオベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート(A-5)(ジアゾ化合物:420nm の波長の光で分解)3.0 部を酢酸エチル 20 部に溶解した後、これに高沸点溶媒としてジイソプロピルナフタレン 20 部を添加し、加熱して均一に混合した。

得られた溶液に、カプセル壁剤としてタケネート D-110N を 15 部添加し、均一に混合してジアゾ化合物の溶液を得た。

得られたジアゾ化合物の溶液を、フタル化ゼラチン 6%の水溶液 54 部とドテシルスルホン酸ナトリウム水溶液 2 部を混合した溶液に添加し、ホモジナイザーを用いて乳化分散した。

得られた乳化分散液に水 68 部を加えて均一に混合した溶液を、更に攪拌しながら 40 deg C に加熱し、カプセルの平均粒子径が $1.3 \mu\text{m}$ となるように 3 時間カプセル化反応を行わせてカプセル液を得た。

[0116]

(カプラー乳化分散液の調製) 実施例 17 に用いたカプラー(C-6)2 部、実施例 1 のクロマン誘導

acquires including the water 68 section, agitating it heated to 40 deg C, in order for the average particle diameter of capsule to become $1.1 \mu\text{m}$, making 3 hours capsule forming reaction do, it acquired capsule liquid.

7 -N- where it is a coupler which is used for (Manufacturing coupler emulsion liquid) Working Example 24 (n-octadecyl) -N- (2 -ethylhexyl) amino carbonyl methyl oxy -4- hydroxycoumarin (C-3) 2 part, chroman derivative (B-3) 1.7 part, 1, 2, 3- triphenyl guanidine 2 part, tricresyl phosphate 0.3 part and diethyl maleate 0.1 part, were melted in the ethylacetate 10 part.

10 min it emulsified solution which it acquires, after throwing to aqueous solution 50g of gelatin 6weight % and in aqueous solution which mixes aqueous solution 2g of the dodecyl sodium sulfonate 2%, making use of homogenizer, acquired emulsification liquid.

In order 2: to become with 3 with weight ratio, mixing capsule liquid and the coupler emulsion liquid which contain (Manufacturing coating solution) diazo compound, it acquired coating solution.

[0115]

(3) yellow heat sensitive coloration layer (C layer) manufacturing business coating solution

2 and 5 -dibutoxy -4- tolyl thio benzene diazonium hexafluorophosphate where it uses for (Manufacturing capsule liquid which contains diazo compound) Working Example 20 (A-5) (It disassembles with light of wavelength of diazo compound :420nm) after melting 3.0 part in ethylacetate 20 section, it added diisopropyl naphthalene 20 section to this as the high boiling solvent, heated and mixed to uniform.

In solution which it acquires, 15 sections it added Takenate D-110 N as the capsule wall agent, mixed to uniform and acquired solution of diazo compound.

It added solution of diazo compound which it acquires, to aqueous solution 54 section of phthalated gelatin 6%, and solution which mixes dodecyl sodium sulfonate aqueous solution 2 part emulsification it did making use of homogenizer.

While furthermore agitating solution which is mixed to uniform including water 68 section, in emulsification liquid which it acquires it heated to 40 deg C, in order for average particle diameter of capsule to become $1.3 \mu\text{m}$, making 3 hours capsule forming reaction do, it acquired capsule liquid.

[0116]

coupler which is used for (Manufacturing coupler emulsion liquid) Working Example 17 (C-6) chroman derivative of 2

体(B-3)2部、1,2,3-トリフェニルグアニジン1部、トリクレジルホスフェート0.3部及びマレイン酸ジエチル0.1部を酢酸エチル10部中に溶解し、ゼラチン6%の水溶液50gとドデシルスルホン酸ナトリウム2%の水溶液2gを混合した水溶液中に投入した後、ホモジナイザーを用いて10分間乳化し、乳化分散液を得た。

(塗布液の調製)ジアゾ化合物を含有するカプセル液とカプラー乳化分散液とを、重量比で2対3となるように混合して、塗布液を得た。

[0117]

(4)中間層用塗布液の調製

14重量%ゼラチン(#750:商品名、新田ゼラチン株式会社製)水溶液に、4重量%ほう酸水溶液8.2部、(4-ノニルフェノキシトリオキシエチレン)ブチルスルホン酸ナトリウムの2重量%水溶液1.2部、下記に示す化合物d-1の2重量%水溶液7.5部を添加し、均一に攪拌し、中間層用塗布液を得た。

[化33]

$(\text{CH}_2=\text{CHSO}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2)-(\text{CH}_2\text{NHCOCH}_2\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ と、

$\text{CH}_2-(\text{CH}_2\text{NHCOCH}_2\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ の 3 : 1 重量部比混合物

[0118]

(5)保護層用塗布液の調製

イタコン酸変性ポリビニルアルコール(KL-318:商品名、クラレ株式会社製)6%の水溶液100gと、エポキシ変性ポリアミド(FL-71:商品名、東邦化学株式会社製)30%の分散液10gとを混合した液に、ステアリン酸亜鉛40%の分散液(ハイドリンZ:商品名、中京油脂株式会社製)15gを添加して保護層液を得た。

バック層用塗布液

ゼラチン4%水溶液1,200gをバック層用塗布液として使用した。

下塗層を設けた支持体の調製

厚さ175 μm のポリエチレンテレフタレート(PET)の両面にSBRラテックスを固形分重量で0.3 g/m^2 となるように塗布した後、下記の下塗層用塗布液を片面当たりの固形分重量が0.1 g/m^2 となるように両面に塗布して下塗層を設けた支持体を得た。

part, Working Example 1 (B-3) it melted 2 part, 1, 2, 3-triphenyl guanidine 1 part, tricresyl phosphate 0.3 part and diethyl maleate 0.1 part in ethylacetate 10 part, after throwing to aqueous solution 50g of gelatin 6% and in aqueous solution which mixes aqueous solution 2g of dodecyl sodium sulfonate 2%, 10 min it emulsified making use of homogenizer, acquired emulsification liquid.

In order capsule liquid and coupler emulsion liquid which contain (Manufacturing coating solution) diazo compound, 2: to become with 3 with weight ratio, mixing, it acquired coating solution.

[0117]

Manufacturing (4) intermediate layer coating solution

In 14 weight %gelatin (#750:tradename, Nitta Gelatin Inc. (DB 69-053-9127) make) aqueous solution, it added 2 wt% aqueous solution 7.5 part of compound d-1 which is shown on 2 wt% aqueous solution 1.2 part, descriptions below of 4 weight %boric acid aqueous solution 8.2 part, (4-nonyl phenoxy tri oxyethylene) butyl sodium sulfonate, agitated to uniform, acquired intermediate layer coating solution.

[Chemical Formula 33]

[0118]

Manufacturing coating solution for (5) protective layer

itaconic acid modified polyvinyl alcohol (KL-318:tradename, Kuraray Co. Ltd. (DB 69-053-6750) KK make) 6% aqueous solution 100g and epoxy modification polyamide (FL-71:tradename, Toho Chemical Industry Co. Ltd. (DB 69-057-0510) KK make) in liquid which mixes 30%dispersion 10g, dispersion of zinc stearate 40% (Hydolin Z:tradename, Chukyo Yushi Co. Ltd. (DB 69-073-7457) make) adding 15 g, it acquired the protective layer liquid.

coating solution for backing layer

You used gelatin 4%aqueous solution 1,200g as coating solution for backing layer.

Manufacturing support which provides subbing layer

After in order to become 0.3 g/m^2 with solid component weight, application doing the SBR latex in both surfaces of polyethylene terephthalate of thickness 175 μm , in order for solid component weight of per surface to become 0.1 g/m^2 , application doing coating solution for below-mentioned subbing layer in both surfaces,

た。

下塗り層用塗布液の調製

ゼラチン 5%水溶液(#810:新田ゼラチン株式会社製)200g、粒子径 $2\mu\text{m}$ のポリメチルメタクリレート樹脂粒子を 5%分散したゼラチン分散物 0.5g、1,2-ベンゾチアゾリン-3-オン 3%水溶液 1.0g、スルホン酸ジ(2-エチル)ヘキシル 2%水溶液 10g を混合して下塗り層塗布液を得た。

【0119】

(6)多色感熱記録材料の作製

既に調製した、下塗り層を設けた透明支持体の一方の面に固形分重量で $10\text{g}/\text{m}^2$ となるようにバック層用塗布液を塗布・乾燥した。

次いで、他方の面に、スライドタイプホッパー式ビード塗布装置を使用して、スライド上で、支持体側から順にシアン感熱発色層液、中間層液、マゼンタ感熱発色層液、中間層液、イエロー感熱発色層液及び保護層液となるように多層重層塗布し、乾燥して多色感熱記録材料を得た。

塗布量は、乾燥後の固形分換算で、シアン感熱記録層が $6.1\text{g}/\text{m}^2$ 、マゼンタ感熱記録層が $7.8\text{g}/\text{m}^2$ 、中間層が $2.4\text{g}/\text{m}^2$ 、イエロー感熱記録層が $7.2\text{g}/\text{m}^2$ 、及び保護層が $2.0\text{g}/\text{m}^2$ となるように各塗布液を塗布した。

【0120】

(7)画像記録

得られた記録材料を用い、下記のようにして記録した。

サーマルヘッド KST 型(商品名、京セラ株式会社製)を用い、単位面積当たりの記録熱エネルギーを印加電圧及びパルス幅を調節して、得られた記録材料にマクベス濃度計で測定した画像部の濃度が 0.5 となるようにイエローの画像を記録した。

次いで、発光中心波長 420nm 及び出力 40W の紫外線ランプ下に 10 秒間曝して、イエロー感熱発色層を光定着した後、サーマルヘッドの記録熱エネルギーを印加電圧及びパルス幅で調節し、更に、マクベス濃度計で測定した画像部の濃度が 0.5 となるようにマゼンタの画像を記録し

it acquired support which provides subbing layer .

Manufacturing coating solution for subbing layer

gelatin 5%aqueous solution (# 810:Nitta Gelatin Inc. (DB 69-053-9127) make) mixing gelatin dispersion 0.5g, 1, 2-benzo thiazoline -3- on 3%aqueous solution 1.0g, sulfonic acid di (2 -ethyl) hexyl 2%aqueous solution 10g which polymethylmethacrylate resin particle of 200 g, particle diameter $2\mu\text{m}$ 5% is dispersed, it acquired undercoating coating solution .

[0119]

Production of (6) multicolor heat sensitive recording material

In order in one surface of transparent support which it manufactured already,provides undercoating to become $10\text{g}/\text{m}^2$ with solid component weight , coating solution for backing layer application * was dried.

Next, using slide type hopper type bead coater for other surface , in order on slide ,from support side to become cyanide heat sensitive coloration layer liquid , intermediate layer liquid , magenta heat sensitive coloration layer liquid , intermediate layer liquid , yellow heat sensitive coloration layer liquid and protective layer liquid in order, multilayer double layer coating it did, dried and acquired multicolor heat sensitive recording material .

In order with solid fraction conversion after drying, cyanide heat sensitive recording layer $6.1\text{g}/\text{m}^2$, magenta heat sensitive recording layer $7.8\text{g}/\text{m}^2$, intermediate layer $2.4\text{g}/\text{m}^2$, yellow heat sensitive recording layer for $7.2\text{g}/\text{m}^2$, and protective layer to become $2.0\text{g}/\text{m}^2$, each coating solution application it did coating amount .

[0120]

(7) image recording

It recorded as description below making use of recording material which itacquires.

Making use of thermal head KST type (tradename , Kyocera Corporation (DB 69-055-7624) make), that concentration of image part which in the recording material which adjusting applied voltage and pulse width , acquires recording thermal energy of per unit surface area it measured with MacBeth densitometer becomes with 0.5, it recorded the image of yellow .

Next, 10 second exposing under ultraviolet lamp of emitted light center wavelength 420nm and output 40 W, photofixing after doing yellow heat sensitive coloration layer , you adjusted recording thermal energy of the thermal head with applied voltage , and pulse width that furthermore, concentration of the image part which was measured with

た。

次に、発光中心波長が 365nm で出力 40W の紫外線ランプ下に 30 秒間曝し、マゼンタ感熱発色層を光定着した後サーマルヘッドの記録熱エネルギーを印加電圧及びパルス幅で調節してマクベル濃度計で測定した画像部の濃度が 0.5 となるようにシアン画像を記録した。

この結果、イエロー、マゼンタ及びシアンの各発色画像の他に、イエローとマゼンタの記録が重複した画像部分は赤色に、マゼンタとシアンの記録が重複した画像部分は青色に、イエローとシアンの記録が重複した部分は緑色に、そしてイエロー、マゼンタ及びシアンの記録が重複した画像部分は黒色に発色した。

[0121]

[実施例 27]

実施例 26 のクロマン誘導体(B-3)をクロマン誘導体(B-8)にかえた他は、実施例 26 と同様にしてフルカラーの多層多色感熱記録材料を得て、実施例 27 とした。

実施例 26 と同様に画像記録を行った。

[比較例 5]

実施例 26 のクロマン誘導体(B-3)を比較例化合物 A にかえた他は、実施例 26 と同様にしてフルカラーの多層多色感熱記録材料を得て、比較例 8 とした。

実施例 26 と同様に画像記録を行った。

実施例 26,27 及び比較例 8 で得られた画像について、実施例 1 と同様に耐光性試験を行った。

但し、蛍光灯の照射時間を 240 時間に変更した。

結果を下記表 3 に示す。

[0122]

[表 3]

MacBeth densitometer becomes with 0.5, you recorded image of magenta .

Next, emitted light center wavelength being 365 nm , 30 second it exposed under ultraviolet lamp of output 40 W, photofixing after doing, magenta heat sensitive coloration layer it adjusted recording thermal energy of thermal head with applied voltage and and pulse width that concentration of image part which was measured with grain bell densitometer becomes with 0.5, itrecorded cyanide image .

this result, to other than each colored image of yellow , magenta and cyan , record of the yellow and magenta as for image portion which overlap is done in the red color , record of magenta and cyanide as for image portion which the overlap is done in blue , record of yellow and cyanide as for portion which overlap is done in green color , and record of the yellow , magenta and cyan colored image portion which overlap is done to black .

[0121]

[Working Example 2 7]

Besides chroman derivative (B-3) of Working Example 2 6 can be applied to chroman derivative (B-8),obtaining multilayer multicolor heat sensitive recording material of full color to similar to Working Example 2 6, it made the Working Example 2 7.

image recording was done in same way as Working Example 2 6.

[Comparative Example 5]

Besides chroman derivative (B-3) of Working Example 2 6 can be applied to Comparative Example compound A,obtaining multilayer multicolor heat sensitive recording material of full color to similar to Working Example 2 6, it made the Comparative Example 8.

image recording was done in same way as Working Example 2 6.

It tested in same way as Working Example 1 light resistance concerning image which is acquired with Working Example 2 6, 27 and Comparative Example 8.

However, illumination time of fluorescent tube was modified in 240 hours.

Result is shown in below-mentioned Table 3 .

[0122]

[Table 3]

実施例	クロマン化合物	カップラー	クロマン誘導体	画像部残存率		非画像部濃度変化	照射前非画像部濃度
				100%	70%		
実施例26	A-8	C-3	B-3	95	93	+0.01	0.09
実施例27	"	"	B-8	94	94	"	"
比較例5	A-1	C-3	A	85	83	+0.04	0.11

表3に明らかなように、本発明のクロマン系化合物はフルカラーの多層多色感熱記録材料に用いた場合にも画像部、非画像部の耐光性に優れていた。

一方、比較例のクロマン系化合物は、耐光性が不十分であることがわかった。

[0123]

【発明の効果】

本発明により、感熱記録材料のカップラーとして有用な新規クロマン系化合物を得ることができ、その新規クロマン系化合物をカップラーとして利用することにより、画像部、非画像部の耐光性に優れた感熱記録材料を得ることができる。

In order to be clear in Table 3 , chroman compound of this invention whenit uses for multilayer multicolor heat sensitive recording material of full color , was superior in light resistance of the image part , nonimage part .

It understood that on one hand, as for chroman compound of Comparative Example ,light resistance is unsatisfactory .

[0123]

[Effects of the Invention]

Be able to acquire useful novel chroman compound , thermal recording material which is superior in the light resistance of image part , nonimage part novel chroman compound as coupler by utilizing, can beacquired with this invention , as coupler of thermal recording material .